PAMPHLET COLL. - FILE UNDER APPEL, O.

Vollständig in vier etwa gleichstarken Lieferungen

IMPERIAL MYCOLOGICAL INSTITUTE 6 SEPT. 1938

Handbuch
der
Pflanzenkrankheiten

Sechster Band

Pflanzenschutz

Verhütung und Bekämpfung der Pflanzenkrankheiten

herausgegeben von

Prof. Dr. Dr. h. c. O. Appel

Geh. Regierungsrat

2. Lieferung, Seite 289—576

Aus dem Inhalt der 2. Lieferung: A. Physikalische Bekämpfungsmaßnahmen (Fortsetzung und Schluß). B. Chemische Bekämpfungsmaßnahmen. a) Chemische Pflanzenschutzmittel (I. Anorganische Grundstoffe, II. Organische Grundstoffe, III. Beistoffe), b) Biologische Prüfung von Pflanzen- und Vorratsschutzmitteln, c) Physikalische und chemische Prüfverfahren

Mitarbeiter dieser Lieferung:

Dr. W. Fischer / Oberreg.-Rat Dr. G. Hilgendorff / Dr. H. Klinger
Dr. W. Tomaszewski / Oberreg.-Rat Dr. W. Trappmann
Reg.-Rat Dr. A. Winkelmann

VERLAG VON PAUL PAREY / BERLIN

1938

Der Bezug einer Lieferung verpflichtet zur Abnahme des ganzen Bandes

Preis der 2. Lieferung RM 16.60

Vorwort

Als Sorauer im Jahre 1874 sein „Handbuch der Pflanzenkrankheiten" zum ersten Male herausgab, bestand dasselbe aus einem wenig umfangreichen Band, der in einem größeren Teil die Darstellung physiologischer Krankheiten und in einem kleineren die Beschreibung von Krankheiten, die durch Pflanzen hervorgerufen werden, brachte. Wenn auch das Buch dem damaligen Stande der Wissenschaft entsprach, so war es doch, gemessen an unserer heutigen Auffassung, außerordentlich lückenhaft und zeigte deutlich, daß eine planvolle Bearbeitung aller der Fragen, die zur Erhöhung unserer Erträge zu lösen nötig sind, noch nicht vorhanden war.

Die späteren Auflagen zeigten ein getreues Spiegelbild der Kenntnis der Pflanzenkrankheiten und ihrer Entwickelung. Aber bis zur 4. Auflage kann man deutlich erkennen, daß die naturwissenschaftliche Betrachtungsweise im Vordergrund stand. Erst in den letzten 30 Jahren hat man sich allmählich darauf besonnen, daß das Studium der Pflanzenkrankheiten nicht nur ein interessantes wissenschaftliches Problem, sondern vor allem eine wirtschaftliche Notwendigkeit bedeutet. Nachdem dann bei der 3. Auflage auch die tierischen Schädlinge mit in das Handbuch hereingezogen waren, gliederte es sich in drei ungefähr gleichwertige Teile, nämlich den der nichtparasitären Krankheiten sowie den der durch Pflanzen und den der durch Tiere hervorgerufenen Krankheiten und Schädigungen.

Der ganzen Anlage des Werkes nach ist die Darstellung entsprechend den Arbeiten auf diesem Gebiete auch heute noch vom Gesichtspunkte der Naturwissenschaften aus erfolgt, wenn auch mehr und mehr die praktisch wirtschaftliche Seite mit berücksichtigt wurde.

Inzwischen hat sich die Einsicht, die weitschauende Forscher schon seit langem hatten, daß nämlich die Pflanzenkrankheiten sowohl privat- als auch volkswirtschaftlich eine sehr große Rolle spielen, allmählich überall Bahn gebrochen, und daraus hat sich weiter ergeben, daß man sich auch mehr dem Ausbau der Bekämpfungsmaßnahmen zuwandte. Neben der Kenntnis der Ursachen und der Entwicklung der Pflanzenkrankheiten mußten nunmehr auch die Vorbeugung und die Heilung auf eine breitere wissenschaftliche Grundlage gestellt werden. So entstand in den letzten Jahrzehnten eine ganz neue Richtung, die als Pflanzenschutz zu bezeichnen ist. Nach wie vor bildet natürlich die eingehendste Kenntnis der gesunden und kranken Pflanzen die Grundlage aller dahingehenden Bestrebungen; aber mit der Entwicklung der verschiedenartigsten Hilfsmittel zu ihrer Bekämpfung wurden außer Botanik und Zoologie auch die Chemie und die Technik sowie die Kenntnis von gesetzgeberischen und Verwaltungs-Maßnahmen von immer größerer Wichtigkeit.

(Fortsetzung auf der 3. Umschlagseite)

Als „Fliegengaze" ist nach W. von Schuckmann[1]) in Deutschland ein Drahtgewebe Nr. 16 mit einer Maschenweite von 1,25 mm im Handel; als ausreichend erachtet er das in USA. gebräuchliche Drahtgewebe Nr. 12 mit 1,75 mm Maschenweite. — Zum Schützen wertvoller Feldparzellen (z. B. Getreide-Versuchsparzellen) gegen Sperlinge und Grünfinken verwendet die Biologische Reichsanstalt seit Jahren Fischernetze (Abb. 8); Vorbedingung sind dichtes Überspannen und unversehrte Netze. — Besonders wertvolle Früchte und Fruchtstände werden einzeln in Gaze- oder Papierbeutel (Traubensäcken) eingebunden und so vor Vögeln und Wespen geschützt.

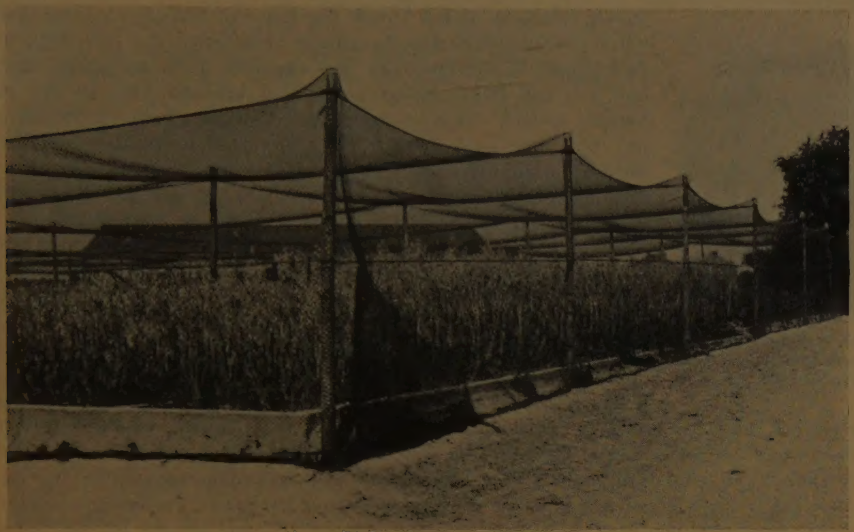


Abb. 8. Durch Fischernetze gegen Vogelfraß gesicherte Versuchsparzellen (B. R. A.).

Pikierkästen und Keimschalen schützt man vor der Eiablage von Sciariden durch Überschichten der Erde mit einer dünnen Schicht Sand.[2]) Auch das Hochkommen von Unkräutern[3]) hat man durch Abdecken des Bodens mit zähem Holzpapier oder einer gespritzten, bald festwerdenden Zellstoffmasse zu verhindern versucht. Gegen wildernde Katzen hat man Vogelbrut und Singvögel durch lockere Drahtgeflechte vor den Nistkästen oder durch Anbringen von Vogelschutzgürteln[4]) an den Bäumen geschützt.

2. Fernhaltung durch Leimflächen als Schranken.

Am bekanntesten ist für diese Art der Fernhaltung der Leimring[5]) (Abb. 9). Zu seiner Herstellung wird Raupenleim, eine aus Harzen, Ölen, Wachs, Fett-

[1]) Schuckmann, W. v., Zur Fliegen- und Mückenbekämpfung. Zweite Prüfung von Drahtgeweben verschiedener Maschenweite auf ihre Brauchbarkeit als Fliegengaze. Ztschr. f. angew. Entomologie **12**, 1927, 332—339.

[2]) Trappmann, W., Schädlingsbekämpfung im Gewächshaus. Flugblatt der Biologischen Reichsanstalt Nr. 104—108. 2. Aufl. 1933.

[3]) Streich, A., Unkrautbekämpfung und Pflanzenwuchs unter Papier oder gespritzter Zellstoffhaut. Fortschritte der Landwirtschaft 1931, 7. Heft, 246.

[4]) Kaven, G., Vogelschutz im Ostermond. Die kranke Pflanze **12**, 1935, 64.

[5]) Lüstner, G., Zur Geschichte der Kleb- und Fanggürtel und Ergebnisse der Prüfung von Pflanzenleimen. Festschr. zum 50jähr. Jubil. der Höh. Staatl. Lehranst. für Wein-,

rückständen und Teerabfällen hergestellte Klebmasse verwendet (chemische Zusammensetzung und Eigenschaften siehe S. 527 u. 529).

Im Forst, wo die erste Leimung gegen Nonne schon im Jahre 1829 durchgeführt wurde, wird der Raupenleim direkt auf die gereinigten und geglätteten Stämme, im Obstbau auf eine besondere, wasser- und fettundurchlässige, den Stamm und den Stützpfahl (Abb. 9) umschließende Papierunterlage ringförmig aufgetragen. Man bedient sich dabei einfacher Spatel, im Forst bei Massenleimungen oft besonderer Aufstrichapparate, der Leimquetsche oder des Leimschlauches, die mit Raupenleim gefüllt werden und ein Blechmundstück besitzen, aus dem durch Druck der Leim in Bandform herausgepreßt wird.[1]) Gebrauchsfertige Leimringe, bei denen die mit Raupenleim bestrichene Papierunterlage nur abgerollt bzw. auseinandergefaltet und um den Baum gelegt zu werden braucht, sind in der Handhabung einfach, doch kommen sie wegen ihres höheren Preises meist nur für kleinen Verbrauch im Obstgarten in Frage. Im Obstbau werden harzhaltige, sog. „helle" Raupenleime in 8—10 cm breiter und 2—5 mm dicker Schicht meist in Brusthöhe aufgestrichen; im Forst, wo aus Gründen der Billigkeit nur die teerhaltigen, sog. „schwarzen" Raupenleime gebraucht werden, erfolgt die Leimung in 3—3,5 cm Breite und 2—5 mm Dicke und in Brusthöhe als Tiefleimung oder auch 5—8 m hoch als „Hochleimung".[2]) Anwendung findet der Leimring gegen die flügellosen Frostspannerweibchen, um sie bei ihrer Wanderung an den Stämmen aufwärts aufzuhalten und so ihre Eiablage in den Kronen zu verhindern; sodann gegen Raupen, die im Herbst die Bäume verlassen, in den Streudecken überwintern und im Frühjahr wieder aufbäumen, d. h. den Kronen zustreben (Kiefernspinner); endlich auch gegen Raupen, die durch freiwilliges Abspinnen oder unfreiwillig durch den Wind oder durch künstliches Erschüttern und Abklopfen (Anprellen) der Bäume auf den Boden gelangt sind und dann wieder aufbäumen (Nonnen-, Forleulen-, Goldafter-, Schwammspinnerraupen usw.).[3]) Gegen Frostspanner und Kiefernspinner ist der Leimring als wichtigste Maßnahme allgemein anerkannt. Baunacke[4]) fing z. B. an einem einzigen Leimring innerhalb 6 Stunden 143 Frostspannerweibchen, die unter günstigen Bedingungen über 50 000 Raupen ergeben hätten.

Abb. 9. Leimringe an Pflaumenbaum und Stützpfahl. Nach H. Thiem.

Löschnig[5]) konnte an 4 Leimringen 502 männliche und 308 weibliche Frostspannerfalter zählen, von denen die letzteren insgesamt rund 120 000 Räupchen hinterlassen hätten. Den Leimring findet man daher in Obstgärten oft regelmäßig jährlich als vorbeugende Maßnahme angewendet. Auch Hopfenpflanzen konnte Hampp[6]) durch Anlegen von Leimringen gegen Erdflöhe schützen, wobei er mit 7,5 kg Raupenleim 27 000 Stöcke behandeln konnte.

Obst- u. Gartenbau, Geisenheim, 1922. S. 455—471. Prell, H., Die Wirkungsweise von Leimringen. Grundsätzliches über den Ausbau des Raupenleimverfahrens und die Methodik der Schutzleimprüfung. Tharander Forstl. Jahrb. **83**, 1932, 708—718. Junge, Anlegen der Raupenleimringe. Geisenh. Mitt. Obst- u. Gartenbau **49**, 1934, 18—19. Schmidt, M., Die Bedeutung des Leimringes zur Bekämpfung des Frostspanners. Obst- u. Gemüsebau **80**, 1934, 135.

[1]) Escherich, K., Die Forstinsekten Mitteleuropas. 1. Bd., 1914, S. 370.

[2]) Hess-Beck, Forstschutz I. Schutz gegen Tiere (von Dingler). Neudamm 1927.

[3]) Collins, C. W., and Hood, C. E., Gipsy moth tree-banding material how to make, use and apply it. U. S. Dept. Agric. Dept., Bull. **899**, 1921.

[4]) Baunacke, W., Was lehrt uns die Frostspannerplage 1924/25? Die kranke Pflanze **2**, 1925, 165.

[5]) Löschnig, J., Die Notwendigkeit und der Erfolg der Frostspannerbekämpfung mit Leimringen. Die Landwirtschaft **8**, 1932, 262.

[6]) Hampp, H., Bekämpfung des Sommererdflohbefalles im Hopfengarten. Allgem. Brauer- und Hopfenzeitung **75**, 1935, 320.

Daß das Leimringverfahren für den forstlichen Großbetrieb verhältnismäßig teuer ist, zeigte Otto-Kottwitz[1]) am Beispiel einer Frostspannerbekämpfung in der Oberförsterei Kottwitz: dort wurden zwar je Probestamm durchschnittlich 279 Weibchen und 167 Männchen gefangen und durch den Leimring ein voller Erfolg erreicht, jedoch kostete das Röten der Stämme etwa $3\frac{1}{2}$ Rpf und das Leimen selbst etwa $4\frac{1}{2}$ Rpf je Stamm; die Unkosten für die Leimung eines Hektars betrugen bei diesem Versuch 211 RM (im Gegensatz zu den bei Arsenbestäubung mittels Motorverstäuber entstehenden Unkosten von 52 RM). Eine Ersparnis kann nach Knoche[2]) im Forst dann eintreten, wenn auf das Röten der Stämme (z. B. bei Fichten) verzichtet und der Leimring selbst gegen die jüngsten Raupenstadien (z. B. Nonne) nur in einer Breite von 1—1,5 cm angelegt wird, so daß die Leimmenge auf etwa 20 kg je ha herabgedrückt werden kann. Umstritten ist der Wert der Leimringe bei Raupen, die ständig in der Krone ihre Entwicklungszeit durchmachen. Wenn es in USA. auch gelang, mit Hilfe der Leimung den Schwammspinner erfolgreich zu bekämpfen — im Obstbau ist ein Abprellen der Raupen möglich —, so liegen die Verhältnisse im Forst bei Nonne und Forleule doch anders. Hier haben sich die verschiedenen Ansichten über die Brauchbarkeit der Leimung so verschärft, daß man von „Leimfreunden" und „Leimgegnern" sprechen kann. Nach Ansicht der „Leimfreunde" kommt jede Raupe mindestens einmal im Laufe ihrer Entwicklung freiwillig oder durch Wind oder Regen auf den Boden. Durch eine Leimung ist es also möglich, den größten Teil der Tiere zu vernichten. Praktische Bekämpfungsmaßnahmen zeigen auch, daß bei Leimungen die Raupen zu Tausenden unter den Leimringen sitzen und dort verhungern. Die „Leimgegner" glauben dagegen nicht, daß die Raupen in ihrem normalen Entwicklungsgang die Kronen verlassen; sie sind vielmehr der Ansicht, daß in erster Linie nur polyederkranke oder parisitierte Raupen sich abspinnen und fallen lassen. Eine Vernichtung dieser erkrankten Raupen durch Leimringe hieße aber eine von der Natur aus eingesetzte Regulatur der Schädlingsbekämpfung aufhalten und die Kalamität in die Länge ziehen.[3]) Auch die Leimfreunde erkennen die Bedenken an und suchen sich, schon aus dem Grunde, daß die Leimung für den Forst immer eine kostspielige Bekämpfungsart darstellt, durch vorheriges Probefällen und Auszählen der Eier und Raupen und durch genaue Untersuchung der Raupen auf ihren Gesundheitszustand von der Notwendigkeit und Zweckmäßigkeit der Leimung vor Ausführung der Maßnahmen zu überzeugen. Zur Feststellung der Stärke der Eiablage wird in gewissen Abständen (z. B. je Hektar) ein Baum gefällt und die an ihm abgelegten Eier gezählt, wobei die beim Auszählen übersehenen Eier in bestimmter Weise berücksichtigt werden. Ein Bestand gilt als gefährdet, wenn mindestens 200 Eier je Baum gefunden wurden. Die Feststellung der Raupenzahl erfolgt durch Probeleimung, die an Bäumen durchgeführt wird, die in etwa 10—12 m breiten, die Bestände durchlaufenden Streifen stehen; aus der Zahl der unter und über (Probefällung) den Leimringen gefundenen Raupen lassen sich Rückschlüsse über die Höhe des Befalles im Bestande ermöglichen. Die Untersuchung der Raupen selbst auf ihren Gesundheitszustand entscheidet über die Notwendigkeit der Volleimung. Im allgemeinen wird die Volleimung unterlassen, wenn mindestens 50% (nach K. Escherich sogar 30—40%) der Raupen krank sind. Nach Knoche[4]) sind auch Art der Wirtspflanzen (Fichte oder Kiefer) und Witterung und damit Schnelligkeit der Massenvermehrung für den Erfolg der Leimung ausschlaggebend, und es ist sehr wohl möglich, bei langsamer Entwicklung der Massenvermehrung den Beständen

[1]) Otto-Kottwitz, Versuchsweise Bekämpfung des Frostspanners mit Leimringen. Der deutsche Forstwirt **44**, 1931, 348—350.

[2]) Knoche, E., Schädling, Klima und Bekämpfung, Arb. a. d. Biol. Reichsanst. **16**, 1929, 705—775.

[3]) Weißwange, Der Kampf gegen die Nonne. Darstellung der großen Nonnenkalamität und der Bekämpfungsmaßnahmen in den Zittauer Stadtforsten 1906—1910. Neudamm 1914; Krutzsch, Die Nonne und ihre Bekämpfung in den Privatwäldern des Freistaates Sachsen nach dem Falterfluge 1922. Sächs. landw. Zeitung 1922, Nr. 42; Trappmann, W., Schädlingsbekämpfung. Leipzig 1927; Baader, R., Neuere Erfahrungen auf dem Gebiete der Erforschung und Bekämpfung der Nonnen. Allg. Forst- und Jagdzeitung **90**, 1914, 361.

[4]) Knoche, E., Schädling, Klima und Bekämpfung. Arb. a. d. Biol. Reichsanstalt, **16**, 1929, Heft 4, 705—775.

durch Leimung eine Entlastung zu bringen und den Kahlfraß wenigstens im gleichen Jahre noch zu verhindern.

Wenn auch hin und wieder versucht wurde, den Raupenleimen noch abschreckende Geruchsstoffe zuzusetzen, so wurde doch von Smulgren[1]) festgestellt, daß in erster Linie die Viskosität („Klebkraft") den Wert des Raupenleims bedingt. Fluoreszierende und nachts leuchtende Leimringe (s. S. 318) zur Anlockung von Nachtfaltern haben sich nicht bewährt, auch ist die oft von Praktikern, häufiger noch von Erfindern erstrebte Kombination zwischen Leimring und Madenfalle (vgl. S. 314), wobei dem Raupenleim von recht rührigen Erfindern noch Arsen- oder Nikotinverbindungen beigemischt wurden, völlig wertlos.

Mit Raupenleim hergestellte Klebstoffschranken lassen sich jederzeit, den örtlichen Verhältnissen entsprechend, zum Schutz von Einzelpflanzen, kleiner Pflanzenbestände, von Gewächshäusern, Anzuchtbeeten, Saatgutkammern, Speichern oder Wohnungen gegen wandernde Insekten anlegen, doch kommt ihnen, da sie schnell verschmutzen und damit als Schutzstreifen unbrauchbar werden, keine größere praktische Bedeutung zu. Auch die um kleinere Kulturflächen hin und wieder angelegten breiten Teerstreifen (Anbringen geteerter Bretter) gewähren nur so lange Schutz, wie sie fängig bleiben und nicht durch Erde und Sand unbrauchbar gemacht sind.

Daß man Leimflächen außer als Schranken auch als Fangflächen benutzt, wird weiter unten an Beispielen gezeigt werden.

3. Fernhaltung durch Anbringen sonstiger Hindernisse.

Die Möglichkeit, noch andere Hindernisse als Gitter und Klebschranken zur Fernhaltung von Schädlingen zu verwenden, ist so groß, daß es nur möglich ist, die Mannigfaltigkeit dieser Fernhaltungsmaßnahmen an einigen Beispielen anzudeuten: Durch Schranken aus Sand, Erdstaub, Kalk, Ätzkalk, Asphalt, Asche, Gerstenstreu, Häcksel, Fichtennadeln versucht man hochwertige Kleinkulturen (Anzuchtbeete usw.) vor der Zuwanderung von Schädlingen (Schnecken, Raupen usw.), die diese Schranken meiden, zu bewahren. Mit Glasscherben oder Dorngeflecht ausgefüllte Gräben[2]) sollen die Zuwanderung von Bodenschädlingen (Nagetieren) verhindern, insbesondere soll man Kartoffel- und Rübenmieten durch Einlegen von Wacholderzweigen in die Mietendecke vor Einwanderung von Mäusen schützen können. Lagerndes Getreide auf Schüttböden wird zur Fernhaltung des Kornkäfers mit einem etwa 5—7 cm hohen, steilwandigen, durch seitliches Anklopfen zwischen zwei Brettern hergestellten Wall feingemahlener Kieselsäure (Kiesmehl) umgeben. Das Überdecken des Bodens mit Reisig, Stroh, Papier, Kalk, Sand usw.[3]) soll Eiablage und Schädlingsbefall verschiedenster Art hindern, das Festklopfen der Erde unter Obstbäumen das Herauskommen der im Boden überwinternden Insekten unmöglich machen (vgl. hierzu H. Bremer auf S. 308). Auch das tiefe Vergraben befallener und erkrankter Pflanzenteile (z. B. moniliakranke oder schorfige Früchte) dient zur Fernhaltung (Beseitigung) neuer Infektionsquellen von den Kulturen.

[1]) Smulgren, M. T., The barrier factors in gipsy moth tree-banding material. U. S. Dept. of Agric. Dept., Bull. **1142**, 1923.

[2]) Nach Müller-Böhme (s. S. 298) läßt sich allerdings die Wühlmaus durch solche Hindernisse nicht fernhalten.

[3]) Friedrichs, K, Die Grundfragen und Gesetzmäßigkeiten der land- u. forstwirtsch. Zoologie. Bd. II, 1930, S. 266.

W. P. Flint und C. O. Mohr[1]) haben gefunden, daß die im amerikanischen Obstbau angewandten Erdölemulsionen Maisähren, die kurz in diese Emulsionen eingetaucht werden, vor Befall durch Vorratsschädlinge schützen. Auch Emulsionen aus hochraffinierten Teerölen gewähren diesen Schutz, ohne die Keimfähigkeit zu schädigen. Bei den durch Kochen selbst hergestellten Ölemulsionen soll Keimschädigung verhindert werden, wenn Kaliumoleat zur Herstellung verwendet wurde. Die Ölemulsionen bewahren so lange als schützende Ölschicht lagerndes Getreide vor Schädlingsbefall (Kornkäfer), wie die Ölschicht durch Bewegen des Getreides nicht zerrissen wird. — Als allgemeine Methode gegen Kornkäfer usw. wird endlich noch ein sorgfältiges Verkitten aller Ritzen und Fugen mit einer geeigneten Kittmasse[2]) empfohlen, die nach dem Einstreichen bald fest wird, ohne jedoch weder so spröde zu werden, daß sie herausbricht, noch so nachgibt, daß Getreidekörner hineingetreten werden können; ein fugenloser Speicherfußboden kann auch durch Auflegen eines besonderen, aus Kunstasphalt hergestellten Fußbodenbelages[3]) erreicht werden. Um das Eindringen der Ratten in Wohn- und Lagerhäuser zu vermeiden, können besondere Vorrichtungen[4]) in die Kanalisationsrohre eingebaut werden.

Zum Schutz von Einzelpflanzen vor Zuwanderung und Schaden werden mechanische Hindernisse verschiedenster Art verwendet. So schützt der Gärtner wertvolle Orchideenblüten durch Umbinden der Stengel mit Watte[5]) vor Schnecken- und Asselfraß (Abb. 10). Kegel- oder manschettenförmige Papierkragen werden an Tomatenpflanzen zur Abwehr von Eulenraupen angelegt. Junge Kaffeepflänzchen, die häufig in Bodenhöhe von Eulenraupen geringelt werden, hat man mit Erfolg durch Streifen aus dünnen Zinn- oder Aluminiumfolien geschützt, die in einer Breite von etwa 5 cm unterhalb und 5 cm oberhalb der Bodenfläche um jedes Stämmchen gelegt wurden. Am bekanntesten von solchen Abwehrvorrichtungen sind jedoch die Kohlkragen, runde oder sechseckige Scheiben aus Teerpappe mit einem bis zur Mitte gehenden Einschnitt, die als Schutz gegen Kohlfliegenbefall nach dem Auspflanzen um den Stamm der jungen Kohlpflänzchen gelegt werden.

Kohlkragen wurden bereits 1889 in New York von Goff verwendet, bewährten sich bald darauf auch in anderen Teilen der Vereinigten Staaten und in Kanada, wurden zu Anfang des Jahrhunderts auch in England und später in Holland eingeführt. Besonders im intensiv betriebenen holländischen Gemüsebau wurde der Kohlkragen zeitweise in steigendem Umfange verwendet; so gab der holländische Pflanzenschutzdienst 1918: 5000, 1919: 40000, 1923: 1800000 Stück an die Praxis ab. In Deutschland bemühten sich insbesondere Reh[6]) und Blunck[7]) um die Einführung der Kohlkragen; von Blunck wird

[1]) Flint, W. P., and Mohr, C. O., New Protection against stored-grain insects. Agric. Exper. Stat. Univ. Illinois., Bull. **359**.

[2]) „Aristogen" der I. G. Farbenindustrie AG., Leverkusen; „Erkalith" der Firma C. R. Kunze, Leipzig.

[3]) „Hermowid" der Firma Hermann Paul, Guben.

[4]) „Saßsche Absperrvorrichtung" der Firma Carl Saß, Hamburg 13.

[5]) Pape, H., Die Praxis der Bekämpfung von Krankheiten und Schädlingen der Zierpflanzen. Berlin 1936.

[6]) Reh, L., Phytopathologisches aus Holland. Ztschr. f. angew. Ent. **10**, 1924, 211—216.

[7]) Blunck, H., Lebensgewohnheiten und neuzeitliche Bekämpfung der Kohlfliege. Deutscher Erwerbsgartenbau. 1925, Nr. 16; Nicolaisen, N., Der Kohlkragen als Kampfmittel gegen die Kohlmade. Obst- u. Gemüsebau 1928, Heft 4, 57.

ihre Selbstherstellung mit Hilfe von Stanzeisen empfohlen. Wenn es auch gelingt, den Befall an Kohlfliegen durch Umlegen der Kohlkragen stark herabzusetzen (nach P. Hus[1]) war eine Herabsetzung von 90—95% auf 5—8% möglich), so hat sich doch in Deutschland das Verfahren nicht durchgesetzt. Auf scholligem Boden liegen die Kohlkragen dem Boden oft nicht dicht genug an, um eine Eiablage an der Pflanze auf jeden Fall zu verhindern. In windigen Gegenden (z. B. Schleswig-Holstein mit seinen ständigen Seewinden) wird der Kohlkragen vom Boden leicht abgehoben und durch den Wind hin und her gezogen, wodurch Beschädigungen der jungen Kohlpflanzen hervorgerufen werden. Durch Wind, Schwemmregen oder beim Hacken wird außerdem der Kohlkragen mit Erde oder Sand

Abb. 10. Durch Watte gegen Insektenfraß geschützte Orchideenblüten. Nach H. Pape.

überdeckt und damit unbrauchbar. Wichtig ist, daß auch gut geteerte Kragen die Eiablage am Kragen selbst nicht immer hindern, daß also der Kragen mehr mechanisch als vielleicht durch Ausdünstung der Teerstoffe die Kohlfliegen von der Eiablage an der Pflanze abhält; die an den Kragen abgelegten Eier gaben jedoch keine Maden. Da das Kohlkragenverfahren schließlich noch ziemlich umständlich und im Vergleich zum besser wirkenden Sublimatverfahren (vgl. S. 170) auch teuer ist[2]), kommt es für den feldmäßigen Großanbau, in welchem maschinell gehackt wird, nicht in Frage; seine Anwendung beschränkt sich auf Kleinbetriebe, in denen mit Rücksicht auf Arbeiter und Kinder die Verwendung des sehr giftigen Quecksilberchlorids vermieden werden soll. Als Ersatz ist versucht worden, Holzstoff mit Wasser zu einem dicken Brei zu verrühren und mittels Gießkannen ohne Brause auf die Erde um die Kohlpflanzen zu gießen. Der auf diese Weise gebildete kohlkragenähnliche feste Belag lag dem Boden gut an, hinderte auch die Pflanzen nicht im Wachstum, wurde jedoch durch die Hacktätigkeit mit Erde bedeckt und blieb dann ohne Schutzwirkung.

Im Forst hat man einzelne wertvolle Jungbäume durch Einhängen von großen, aus federndem Draht bestehenden Spiralen vor Schäden, die durch das Fegen

---

[1]) Hus, P., Parred felt dicks against cabbage maggot. Rep. of the intern. conf. of phytop. and econ. Entomol. Holland 1923, 121.

[2]) Haken, T., Neuzeitliche Bekämpfung der Kohlfliege. Landw. Zeitg. für Westfalen u. Lippe (Münster) 1926, 271—272.

des Rehbocks entstehen, zu schützen versucht. Anzuchtgärten und Jungkulturen werden vor Wildverbiß bewahrt, wenn durch Papiertüten, Papierstreifen oder Papierkronen, durch besonders geformte, leicht biegsame Blechstücke („Knospenschützer", „Kronenschützer") oder durch Werg die einzelnen Triebe geschützt sind.[1])

Zur Fernhaltung von Schäden durch Verwendung von Hindernissen dienen endlich noch die von Klengel empfohlenen „Katzenvorhemdchen"[2]), die die Katzen am Besteigen der Bäume und damit an der Verfolgung nützlicher Singvögel und am Ausrauben ihrer Nester verhindern (Abb. 11), jedoch von den Katzenhaltern meist abgelehnt wurden.

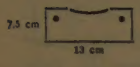


Abb. 11. „Katzenvorhemdchen". Nach A. Klengel.

4. Fernhaltung durch Abschreckung.

Zur Fernhaltung dienen auch alle jene physikalischen Mittel, die, den Gesichts-, Gehör- oder Tastsinn der Schädlinge ausnutzend, auf eine Abschreckung der Schädlinge hinzielen. Eine eingehende Zusammenfassung der gegen Vögel angewandten und empfohlenen Abschreckmittel brachte Klengel[3]). Zur Frage der Prüfung und Bewertung von Vogelscheuchen, wie sie z. B. von der Biologischen Reichsanstalt und der Staatlichen Stelle für Naturdenkmalpflege eingeleitet ist, nahm Schoenichen[4]) Stellung.

Mit Woll- oder Zwirnsfäden überspannte Anzuchtbeete und Saatbeete oder mit Fäden umzogene Baumkronen (Abb. 13: 10) sollen vor Vogelfraß schützen.[5]) Die Abschreckwirkung auf den Gesichtssinn soll oft durch Anbringen von Stoff- und Papierfähnchen, frei hängenden und sich im Winde bewegenden Spiegeln, blinkenden Metallfolien und Blechstückchen verstärkt werden (Abb. 13: 5—8).[6]) Aus Zinkblech ausgeschnittene, oft mit funkelnden Augen versehene Katzen (Abb. 12), Katzenköpfe und Eulen oder mit Vogelfedern oder Flügeln versehene, sich im Winde drehende Abschreckgeräte („Federwindmühle") oder ausgestopfte Raubvögel und Raubtiere werden zur Fernhaltung von Drosseln und Staren in Kirschbäumen aufgehängt, oder es werden Strohmänner u. dgl. in den Kulturen aufgestellt. Eine Reihe solcher Abschreckmittel sind als Vogelscheuchen in Abb. 13 zusammengestellt. Häufig werden diese Mittel mit akustischen Mitteln verstärkt, indem Klapper- oder Rasselgeräusche erzeugt werden. In der Regel treibt bei diesen akustischen Apparaten

Abb. 12. Drehbar aufzustellende oder aufzuhängende „Katze" als Vogelscheuche.

---

[1]) Eckstein, K., Die Technik des Forstschutzes gegen Tiere. Berlin 1915; Heß-Beck, Forstschutz Bd. 1., M. Dingler, Schutz gegen Tiere. 5. Aufl. Neudamm 1927.

[2]) Klengel, A., Gegen die Katzenplage. Merkbl. Nr. 6 der Sächs. Pflanzenschutz-Ges., Beilage zu „Die kranke Pflanze" **5**, 1928.

[3]) Klengel, A., Scheuchmittel. Merkbl. Nr. 10 der Sächs. Pflanzenschutz-Ges., Beilage zu „Die kranke Pflanze" 1929.

[4]) Schoenichen, G., Die Biologie der Vogelscheuche. Naturschutz **15**, 1934, Heft 5, 8 S., 2 Abb.

[5]) Lederer, G., Schutz gegen Krähenfraß. Landbau und Technik **10**, 1934, 9 und 10.

[6]) D. R. P. Nr. 544647.

der Wind eine Windmühle (Abb. 13: 1, 2, 3), die durch ihre Umdrehung Glocken, freischwebende Blechstücke oder sonstige Lärmvorrichtungen in Tätigkeit setzt. Aber auch durch Handschnarren und -klappern wird Vogelschaden verhindert. So werden zur Zeit der Kirschernte im niederelbischen Obstbaugebiet Schulkinder von den Obstbauern angeheuert, die täglich von früh bis spät als sog. „Spreenhüter" (Spreen = Stare) durch Schreien und durch Drehen von Klappern in den Obstanlagen einen Höllenlärm verursachen und dadurch die Stare verscheuchen. Richten sich diese akustischen Mittel in erster Linie gegen Vögel, so werden sie auch z. B. zur Verscheuchung von Heuschreckenschwärmen (durch Schlagen von Blechbehältern und Schreien und Lärmen der Eingeborenen), ja selbst versuchsweise zur Verscheuchung von Maulwürfen angewendet; so soll der Maulwurf zu vertreiben sein, wenn Flaschen bis zum Hals in die Erde eingegraben werden und der über die offenen Flaschen hinstreichende Wind Pfeiftöne erzeugt.

Abb. 13. Vogelscheuchen.
1. und 2. = Klappermühlen, 3. = „Wassermann", 4. = Federmühle, 5. = Vogelscheuche mit Spiegelglasscherben, 6. = Vogelscheuche „Praktikus", 7. = Vogelscheuche mit Schwungfedern, 8. = Saatenschutz mit schwarzweißen Holzspänen, 9. = Schutz der Obstfrüchte durch ausgestopften Tierbalg, 10. = Vorrichtung zum Überziehen der Bäume mit Zwirnsfäden. Nach A. Klengel.

Aber die Technik der Abschreckmittel ist noch weiter gegangen. Die Umständlichkeit, die Vögel durch Schützen fernzuhalten, die von Zeit zu Zeit blinde Schüsse abgeben, hat zur Herstellung von Abschreckapparaten geführt, bei denen auf nichtbrennbarer Unterlage eine in bestimmten Abständen mit Knallpatronen durchsetzte Zündschnur befestigt ist. Die Abstände zwischen den einzelnen Sprengstoffladungen sind so berechnet, daß beim Abbrennen der Zündschnur alle halben Stunden bzw. alle Stunden ein Knall erfolgt. Die Abschreckapparate sollen, in Obst- und Feldbaubetrieben aufgestellt oder aufgehängt, Vogel- und Wildschäden vermeiden.[1]) Rührige Erfinder versuchen sogar selbst Radio und Schallplatte als Schreckmittel gegen Vögel in den Dienst der Schädlingsbekämpfung zu stellen, indem mittels Lautsprecher, die in den bedrohten Kulturen aufgestellt sind, in bestimmten Zeitabständen von einer Schallplatte aus Geräusche wechselnder Art (Zisch-, Rassel- und Knallgeräusche) hervorgerufen werden; es fehlt auch nicht an Vorschlägen, auf Schallplatten sowohl drohende Lautäußerungen von Raubtieren (durch Aufnahmen in zoologischen Gärten) als auch Angstschreie und Klage- und Warntöne kleiner, geängstigter Tiere aufzunehmen und diese durch Lautsprecher zur Abschreckung von Vögeln auf Feldern und in Gärten zu übertragen.

Der Wert aller dieser Vogelscheuchen ist nur sehr bedingt. Die ausgeschnittenen, mit funkelnden Augen versehenen Katzen und Eulen erinnern stark an die sehr primitiven Vorstellungen der Eingeborenen Ceylons, die nach

[1]) Vogelscheuche „Piff-Paff" der Firma Otto Hinsberg, Nackenheim a. Rhein; Wild- und Vogelschreckapparat Donar. Schweiz. Ztschr. f. Obst- und Weinbau. **40**, 1931, 251; Si-Pu-Weinbergpistole (mit Schrapnellgeschoß). Kriegeskorte & Co., Stuttgart-Hedelfingen.

Friedrichs[1]) mit Teer Schattenbilder von Schlangen auf jeden Stamm ihrer Kokospalmen malen, um Ratten vom Erklettern der Palmen abzuhalten. Alle diese auf das Auge primitiver Menschen vielleicht noch abschreckend wirkenden Mittel versagen bei den Schädlingen.[2]) Selbst ausgestopfte Raubvögel oder sich bewegende, blinkende Spiegelflächen haben nur eine sehr kurze Wirkungsdauer, da sich die Vögel bald daran gewöhnen, sie nicht mehr beachten oder sogar den aufgestellten Strohmann als Nistgelegenheit benutzen. Am besten wirkte von diesen Abwehrmaßnahmen noch das Überspannen[3]) von Saatbeeten oder bedrohter Obstbäume mit schwarzen Zwirnfäden, da Sperlinge, Drosseln usw. erfahrungsgemäß solche Beete meiden, doch dürfte hier der Gesichtssinn weniger eine Rolle spielen als die Verängstigung, die die Tiere beim Berühren der schwer sichtbaren Fäden beim Anfliegen der Kulturen einmal erfahren haben. Auch an Klappergeräusche gewöhnen sich die Vögel bald; werden diese Geräusche durch den Wind verursacht, so wirken sie nach kurzer Zeit eintönig und verlieren ihre Schreckhaftigkeit, bei Windstille aber treten sie ganz außer Tätigkeit. Selbst Schreckschüsse wirken auf die in Getreidefelder einfallenden Sperlingsschwärme oder auf die Kirschbäume ausplündernden Drosseln und Stare nur dann, wenn ab und zu auch einmal ein scharfer Schuß abgegeben wird. Der Übertragung von Droh- und Angstschreien anderer Tiere mittels Lautsprecher dürfte keine ernste Bedeutung zukommen.

Zu den Fernhaltungsmaßnahmen gehören auch jene Abschreckmittel, die eine Vergällung der Futterpflanzen bezwecken. In jungen Forstkulturen werden die Triebspitzen der Nadelhölzer vor Wildverbiß geschützt, indem mit hohler Hand auf die jungen Triebe Werg aufgeschoben wird („Verwergen" der Triebspitzen) oder besondere sogenannte Wildverbißmittel auf die Pflanzen, oft mit Hilfe besonderer Schmierapparate, aufgebracht werden. Staubförmige Mittel (wie Straßenstaub, Flug-, Holz-, Brikettasche, Ruß usw.) auf die Pflanzen aufgestäubt, halten Erdflöhe fern und verhindern Fraß durch Blattwespenlarven. Auch Bitterstoffe, als Spritzlösungen auf die bedrohten Pflanzen aufgespritzt, sind als Abschreckmittel — meist mit negativem Erfolge — verwendet worden. Andererseits kann Arsenspritz- und -stäubemitteln unter Umständen ein Erfolg mehr als Abschreckmittel als als Fraßgift zukommen.

Als eine Art der Fernhaltung tierischer Schädlinge seien die in Praktikerkreisen und -zeitschriften immer wieder auftauchenden Vorschläge auf Anbau von Abschreckpflanzen[4]) angeführt. So sollen z. B. die Wolfsmilch *(Euphorbia lathyrus)* die Wühlmäuse von Obstbäumen, Hanf oder Tomaten, zwischen Kohl gepflanzt, oder Holunderzweige, zwischen die Kohlpflanzen gesteckt, Kohlweißlinge oder *Delphinum* oder *Ricinus communis* oder *Peganum harmala* die Heuschrecken fernhalten. Alle diese Vorschläge beruhen auf

---

[1]) Friedrichs, K., Grundlagen und Gesetzmäßigkeiten der land- u. forstwirtsch. Zoologie. Bd. II, 1930, S. 17—18.

[2]) Kleemann, C. W., Muß eine Vogelscheuche häßlich sein? Der prakt. Ratgeber für Obst- u. Gartenbau **37**, 1922, 8.

[3]) Schutz gegen Krähenfraß. Landbau und Technik **10**, 1934, 10.

[4]) Vgl. Friedrichs, K., s. Fußnote 1 dieser Seite (Bd. II S. 140 u. 210).

Vermutungen; bei genauen Prüfungen hat sich meist ihre Unbrauchbarkeit erwiesen.[1])

Als Maßnahmen der Fernhaltung sind endlich auch alle Maßnahmen anzusehen, die einen den Schädlingsbefall fernhaltenden Pflanzenanbau anstreben. Durch Auswahl bestimmter Klima- und Standortsverhältnisse, durch Schaffung besonderer Bodenverhältnisse (durch Bodenbearbeitung, Düngung, Änderung der Wasserverhältnisse oder der Bodenreaktion), durch bestimmte Auswahl der Pflanz- und Aussaatzeiten, durch Pflanzauslese versucht man örtliche Verhältnisse zu schaffen, die den Lebensbedingungen der Schädlinge möglichst ungünstig sind, den Anbau der Kulturpflanzen jedoch — oft noch eben — gestatten; sie sind bereits in einem früheren Abschnitt behandelt worden (vgl. S. 26—130).

5. Fernhaltung von Witterungsschäden.

Eine eigene, umfangreiche Gruppe von Fernhaltungsmaßnahmen können alle die mannigfaltigen Maßnahmen bilden, die durch Regen, Wind, Frost, Hitze, starke Besonnung usw. verursachte Witterungsschäden verhindern.[2]) Meist sind die Maßnahmen örtlich gebunden, d. h. sie werden für den oft sehr begrenzten Einzelfall angewendet; als Frostabwehrmaßnahmen hingegen können sie auch ein Allgemeininteresse für einen ganzen Bezirk besitzen und daher eine gemeindeweise Durchführung erfordern. Witterungsschäden können wirtschaftlich von größter Bedeutung sein, wenn z. B. durch späte Frühjahrsfröste oder Hagelschlag die Blüte zerstört und damit der größte Teil der Ernte (besonders im Obst- und Weinbau) vernichtet wird, wenn durch strenge Winter (1928/1929) ganze Kulturen (Kirsch-Anlagen) stark geschädigt werden, wenn heiße trockene Sommer zu Mißernten führen und Hungerepidemien veranlassen oder wenn milde, trockene Winter den Anlaß zu Feldmausplagen geben. Der Schaden, den der deutsche Weinbau durch den Winter 1928/1929 mit den nachfolgenden Frühjahrsfrösten erlitt, wird auf 30—40 Millionen ℛℳ geschätzt.

Abb. 14. Strohmatten als Frostschutz. Nach M. Schwartz.

[1]) Müller-Böhme, H., Die Große Wühlmaus. Flugblatt 98 der Biologischen Reichsanstalt. (3. Aufl. 1936); ders., Beiträge zur Anatomie, Morphologie und Biologie der „Großen Wühlmaus". Arb. aus der Biol. Reichsanstalt **21**, 1935, 363—453.

[2]) Lüstner, G., und Molz, E., Schutz der Weinrebe gegen Frühjahrsfröste. Stuttgart 1909; Schmidt (Wien), Fröste und Frostbekämpfung im Weinbau. 4. Heft der Meteorol. Vers. über Frostabwehrmittel (Röder, Oppenheim); Schlenz, P., Frostschäden im Obstbau, Ursache, Vorhersage, Abwehr, Bekämpfung und Heilung. Bechtold, Wiesbaden 1935; Zillig, H., Witterungsschäden an Reben. Flugbl. 156/157 der Biol. Reichsanstalt.

Abdecken: Gegen Frost, Regen, Wind und starke Bestrahlung werden Kulturen abgedeckt. Auf Töpfen und Latten oder größeren Pfählen und Stangen werden zur Verhütung von Schäden durch Nachtfröste über wertvolle Kulturen (z. B. Frühgemüse) Papier, Pappe, Wachspapier, Cellophanglas, Tücher und Netze gespannt oder Strohmatten oder Rohrmatten (Abb. 14) gelegt, die am Tage meist wieder entfernt werden.[1]) Einzelne empfindliche Pflanzen werden über Winter mit Stroh- und Schilfmatten, Strohhülsen, Frosthauben (z. B. bei Rosen), Fichtenreisig gegen Frost eingebunden, die Kronen der Rosenhochstämme werden in die Erde eingeschlagen. Durch Stallmist, der auf den zugefrorenen Boden von Obstanlagen gebracht wird, kann das Auftauen des Bodens und damit der Frühaustrieb der Bäume bis zu 2 Wochen verzögert werden. Steingärten und Staudenbeete werden im Winter durch Bedecken mit Nadel- und Laubstreu vor Auswinterungsschäden geschützt. Die durch vorzeitige einseitige Erwärmung im Frühjahr in den Stämmen von Obstbäumen, von Roßkastanien, Linde, Platanen, Ahorn usw. auftretenden ungleichen inneren Spannungen und die hierdurch entstehenden Frostrisse und Frostplatten können durch Kalkanstrich oder Kalkspritzung der Bäume (vgl. Theobaldsche Brühe S. 374) verhütet werden. Zum Schutz früher Aussaaten oder Pflanzungen und zur Erzielung früher Ernten werden im Gemüsebau (Frühkohl, Wirsing, Bohnen — in Dippelsaat —, Kohlrabi, Tomaten, Salat, Erdbeeren, Gurken usw.) sog. Frostschutzhauben (Abb. 15) verwendet, die durch Schutz vor Spätfrösten und Wind ein schnelleres Auflaufen und schnelleres Wachstum gewährleisten.[2]) Um die Einführung des in USA. schon seit langem bekannten Verfahrens in Deutschland hat sich besonders Ludwigs[3]) bemüht. Die aus Paraffinpapier vom Praktiker selbst mit Hilfe einer besonderen Presse (Abb. 16) hergestellten

Abb. 15. Frostschutzhauben. Bild: Pflanzenschutzamt Potsdam.

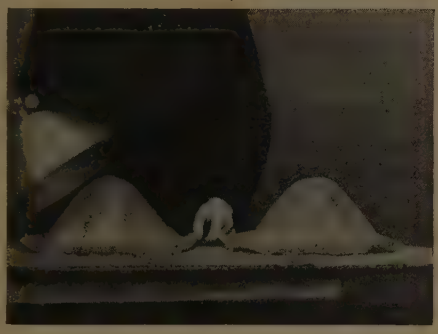


Abb. 16. Herstellung der Frostschutzhauben. Bild: Pflanzenschutzamt Potsdam.

---

[1]) Schmidt, Wilhelm, Die Temperatur unter Frostschirmen. Die Landwirtschaft, Wien 1929, S. 318—319, 1 Abb.; Schellenberg, A., Erfahrungen mit der Verwendung der Frostschirme im Kanton Zürich anläßlich des Spätfrostes vom 23.—24. April 1933. Schweiz. Ztschr. f. Obst- und Weinbau **43**, 1934, Nr. 5, 83—88 u. Nr. 6, 107—109; Amann, H., Untersuchungen über die thermische Schutzwirkung von Deckgittern im Pflanzengarten. Forstw. Zentralblatt 1929, 249. Ref.: Ztschr. f. Pflanzenkrankh. **40**, 1930, 559; Maus, F., Rohrmatten als Frostschutzmittel bei Frühkulturen. Gartenflora **76**, 1927, 75, 1 Abb.

[2]) Reinhold, J., und Schmidt, M., Frostschutzhauben und Bogenfenster aus Cedraglas. Prakt. Ratg. f. Obst- u. Gartenb. **47**, 1932, 235.

[3]) Ludwigs, K., Frühere Ernten durch Anwendung von Frostschutz-Papierhauben. Die Gartenbauwissenschaft **5**, 1931, Nr. 15; Ders., Frostschutzversuche bei Frühkulturen. Der Obst- und Gemüsebau 1930, 161—162.

Abb. 17. Überspannen einer Rebkultur an der Mosel. Phot.: Bätz, Trier

Frostschutzhauben[1]) werden über die Pflanzen gestülpt und am Rande durch aufgelegte Erde am Boden festgehalten. Es ist möglich, mit diesen Hauben bei geeigneten Kulturen eine um 14 Tage vorverlegte Ernte zu erhalten. Trotzdem hat das Verfahren in Deutschland keine größere Anwendung gefunden, da es sich nicht für jede Kultur eignet, es in Großbetrieben nicht durchführbar ist und auch in kleineren Betrieben sehr oft als nicht wirtschaftlich und zu umständlich abgelehnt wird. Eine größere praktische Bedeutung haben Frostschirme und Matten aus Stroh, Pappe, wetterfestem Papier oder Sackleinewand (Abb. 17) im Weinbau zum Schutz der austreibenden Reben gegen Frühjahrsfröste gefunden. Drahtanlagen werden mit langen, schmalen Matten dachziegelförmig oder auch je 2 Rebzeilen flachdachartig überdeckt, bei Pfahlziehung werden die aus Stroh oder wetterfester Pappe bestehenden Schirme[2]) über die Reben gestülpt oder als geflochtene Strohmatten (Abb. 18) um die Reben gelegt. Da unter den Matten und Decken die Reben leicht vergeilen, wird empfohlen, die Matten täglich zu entfernen, eine Arbeit, die wegen der Gefahr des Abbrechens der jungen Rebtriebe mit großer Sorgfalt durchgeführt werden muß und das Verfahren daher (besonders bei windigem Wetter) sehr umständlich macht. Der Temperaturunterschied zwischen bedeckter und nicht bedeckter Rebfläche wurde nach Kramer[3]) bei Strohmatten bis zu 1,7° C, bei Matten aus wetterfestem Papier bis zu 1,6° C, bei einem besonderen durch-

[1]) Pauck, P., Frühere Gemüseernten durch Anwendung von Papierhauben. Der praktische Ratgeber im Obst- und Gartenbau **46**, 1931, Heft 17, 195—196; Ders., Witterungsschutz — frühere Ernten — gesteigerte Rentabilität im Gemüsebau durch Gebrauch von Papierhauben. Obst- und Gemüsebau **78**, 1932, 17—18, 3 Abb. und Rhein. Monatsschr. f. Obst-, Garten- u. Gemüsebau 1932; Ders., Witterungsschutz-Papierhauben steigern Wirtschaftlichkeit im Gemüsebau **79**, 1933, 24—25, 4 Abb.; Fischer-Werder, F. J., Wie bewähren sich die Frostschutzhauben? Die Gartenwelt 1932, Nr. 36, 238.

[2]) Stummer, A., Schutz den Weingärten gegen Frühjahrsfröste. Wein und Rebe **10**, 1928, 539—549.

[3]) Kramer, O., Weinbauschädlingsbekämpfung in Württemberg im Jahre 1929. Wein und Rebe **12**, 1930, 147.

sichtigen Material bis zu 2,7° C festgestellt. Doch sollen nach den österreichischen Erfahrungen[1]) Strohschirme bis zu —5° C, Pappschirme im allgemeinen bis zu —3° C vollkommenen Frostschutz gewähren. Die Pappschirme müssen genügend groß und so angebracht sein, daß sie die Rebtriebe nicht berühren, da an den Berührungsstellen leicht Frostschäden auftreten. Frostschirme und Frostmatten sind nur bei wertvollen Rebanlagen wirtschaftlich tragbar, sie kommen für Großbetriebe — schon wegen der Umständlichkeit, große Flächen mit ihnen auszustatten — kaum in Frage und haben daher besonders in Gegenden mit vorwiegenden Kleinbetrieben (Schweiz, Österreich) mehr Beachtung und Verwendung gefunden.

Abb. 13. Frostverhütung mittels Strohschirmen in Niederösterreich. Phot.: J. Nenner, Langenlois.

Zu den Abdeckungsmaßnahmen gehört auch das Anlegen von Hecken, Windschutzstreifen und Windschutzgehölzen, die Windschäden und durch Abriegeln kalter Luftmassen in Frosteinzugsgebieten auch Frostschäden verhüten sollen. Allzu starke und daher schädliche Sonnenbestrahlung wird z. B. bei Gewächshäusern durch Auflegen von Stroh- und Schilfmatten, durch Kalkanstrich der Fenster, farbiges Glas oder durch Berieselung, im Freiland durch Abdecken mit Reisig oder Bespritzen der Kulturen mit Kupferkalkbrühe, in den Tropen durch Anpflanzen von Schattenbäumen in die Kulturen (Kakao) verhindert.

Kulturmaßnahmen: Auch durch Kulturmaßnahmen sucht man Witterungsschäden zu verhindern. Man weiß, daß Felder, die 1—2 Tage noch vor dem Frost gebrochen oder von Unkraut befreit werden, stärker durch den Frost geschädigt werden können als ungegrabene; es wird daher empfohlen, jede Hackarbeit und die Entfernung von Unkraut zu unterlassen, um eine zu starke Wärmeausstrahlung zu verhindern. Da Trockenheit des Bodens die Frostempfindlichkeit steigert, wird vornehmlich nach trockenen Sommern im Herbst Gießen und Wässern empfohlen. Auch im trockenen Frühjahr ist bei noch gefrorenem Boden und bei schon kräftiger Sonnenstrahlung ein Vertrocknen der Pflanzen leicht möglich, da die Wurzeln nicht genügend Wasser aus dem Boden aufnehmen können; auch hier muß mit Wässern den Pflanzen geholfen werden. Da das Erfrieren der Pflanzen in hohem Grade von der Zellsaftkonzentration abhängt, können Pflanzen (z. B. Kartoffeln, Reben) starke Unterkühlungen gut vertragen, wenn man die Zellsaftkonzentration durch Überdüngung mit Kalisalzen oder anderen Nährsalzen erhöht. Einseitige Stickstoffdüngung hingegen führt zu einer Verweichlichung und zu größerer Frostempfindlichkeit der Pflanzen. Der Einfluß der Düngung auf die Frostempfindlichkeit der einzelnen Sorten einer Kulturpflanze spielt besonders im Garten- und Frühgemüsebau eine bedeutende Rolle.[2]) So wie

[1]) Löschnig, J., Frostschäden im Weinbau. Die Landwirtschaft 1928, Nr. 7 u. 8 und Schweiz. Ztschr. f. Obst- u. Weinbau 1928, 269; Ders., Frostschäden und Frostschutz in der Landwirtschaft mit besonderer Berücksichtigung des Weinbaus. Schöller, Wien 1928. 79 S. 26 Abb.

[2]) Schwartz, G., Einige pflanzenschutzliche Tagesfragen aus dem Obst- und Gemüsebau sowie dem sonstigen Gartenbau. Pflanzenbau **5**, 1928/29, Nr. 23/24, 359; Keßler, O. W., Kalidüngung als Frostschutz bei Reben. Wein und Rebe **16**, 1935, 278; Ders., Beeinflussen wir durch Düngemaßnahmen die Frostschäden? Der deutsche Wein-

durch geeignete Düngung den Pflanzen ein innerer Schutz gegen Frostschäden gegeben wird, so werden auch die durch Auslese und Züchtung erhaltenen frostwiderstandsfähigen Sorten mancher Kulturpflanzen (vgl. S. 104—112) besonderer die Kälte abhaltender Schutzmaßnahmen nicht mehr bedürfen. — Eine Änderung der Zellsaftkonzentration streben offenbar auch Versuche an, bei denen Glyzerinlösung oder Salzlösungen auf die Pflanzen versprüht oder besondere hygroskopisch wirkende Stäubemittel auf die Pflanzen verstäubt werden; zu günstigen Ergebnissen sind diese Versuche nicht gekommen.

Zu den allgemeinen Pflegemaßnahmen gehören endlich auch noch die in der Praxis als selbstverständlich stets geübten Maßnahmen, die als Stützpfähle und Stützgerüste gegen Wind- und Regendruckschäden angewandt werden.

Künstlicher Wind: Bei den Maifrösten sind die tiefen Temperaturen auf die bodennahen Luftschichten beschränkt; bereits in einigen Metern Höhe ist es wesentlich wärmer. Versuche, mit einem durch Motore betriebenen Propeller eine Luftmischung durchzuführen, zeigten, daß schon nach ganz kurzer Zeit eine bedeutende Erhöhung der Temperatur in den bodennahen Luftschichten festzustellen war. Die Wirkungsbreite betrug 80—100 m.[1])

Künstliche Beregnung ist gleichfalls ein bewährtes Frostschutzverfahren für den Garten- und Gemüsebau. Eine die Kaltluft abhaltende Wasserdampfatmosphäre in und über den Kulturen hat man durch besondere Wasserdampfzerstäuber zu erreichen versucht. Schon die Anlage von Stauweihern in Frosteinzugsgebieten soll die Frostgefahr bannen.

Künstliche Nebel: Regen- und Wasserdampfanlagen führen über zu den Verfahren, bei denen man durch Bildung künstlicher Nebel und Überdecken der Kulturen mit diesen Nebeln die Wärmeausstrahlung herabsetzt und das Eindringen von Kaltluft verhütet oder aber nach starken Strahlfrösten eine zu schnelle Erwärmung durch die Sonne verhindert. Die mit Hilfe von Schwefeldioxyd und Chlorsulfonsäure gebildeten Nebel (vgl. S. 456) enthalten Schwefel- und Salzsäuretröpfchen und Wasserdampf, es war daher vorauszusehen, daß mit der Anwendung dieser Nebel in einer die Pflanzen ausreichend schützenden Dichte auch die Gefahr der Pflanzenschädigungen verbunden war.[2]) Versuche in der Praxis[3]) zeigten, daß nur in der Nähe der Nebelerzeugungsgeräte wirkliche Schäden auftreten, daß aber das Verfahren billig ist; nach Wegeleben[4]) beliefen sich die Kosten für Apparate und Material bei 3maliger Vernebelung auf 4.23 ℛℳ je ha im Jahr.

Das Vernebelungsverfahren[5]) gegen Frostgefahr kommt nur für große geschlossene Kulturen in Frage. Es ist wesentlich billiger und in der Handhabung einfacher als das bisher vielfach angewandte Räucherverfahren und dürfte daher bei Weiterentwicklung der Technik

---

bau **14**, 1935, Heft 1, 3—6; Wilhelm, A. F., Untersuchungen über die Kälteresistenz winterfester Kulturpflanzen unter besonderer Berücksichtigung des Einflusses verschiedener Mineralsalzernährung und des N.-Stoffwechsels. Phytopatholog. Ztschr. **8**, 1935, 111—156; Ders., Erhöhter Frostschutz durch Kalidüngung. Der Kartoffelhandel **20**, 1934, Nr. 45 (11. 8. 1934); Ders., Zur Frage der Frostschutzwirkung der Kalidüngung. Der Kartoffelbau **18**, 1934, 80—82.

[1]) Moser, L., Mit Flugzeugpropeller gegen Maifröste. Das Weinland **4**, 1934, 116.

[2]) Hilgendorff, G., Über die Verwendung von Säurenebeln im Pflanzenschutz. Nachr.-Bl. f. d. Dtsch. Pflanzenschutzdienst **11**, 1931, 9—10.

[3]) Ext, W., Neue Erfahrungen über die Verwendung von Säurenebeln zur Frostverhütung. Das. 1931, 81—83; Ders., Phytotoxische Versuche mit neuartigen künstlichen Nebeln, sog. Säurenebeln, zur Abwehr von Nachtfrostschäden in Weinbergen, Baumschulen und sonstigen gärtnerischen Kulturen. Angew. Botanik **8**, 1931, 262—290.

[4]) Wegeleben, R., Nachtfrostverhütung durch künstliche Nebel. Dtsch. Landw. Presse **59**, 1932, 93—94, 106—107.

[5]) Dümmler, A., Die Frühjahrsfröste und ihre Bekämpfung. Weinbau und Kellerwirtschaft **4**, 1925, 69; Héranger, F., Protection contre les gelées blanches, au moyen des nuages artificiels. Revue de viticulture, 1934, Nr. 2080, 301; Stampe, Gerh., Physikalische Eigenschaften des feldmäßig verwandten Nebels und Rauches. Heerestechnik **4**, 1926, 198—203.

insbesondere für den Wein-, Obst- und Frühgemüsebau noch von großer Bedeutung werden. Nach Keßler[1]) dürfte es unter Umständen sogar möglich sein, die Vernebelung von Flußtälern vom Flugzeug aus durchzuführen.

Räucherverfahren: Die Anfänge des Räucherverfahrens gegen Frost liegen schon um etwa 50 Jahre zurück. Zweck des Verfahrens ist es, die bedrohten Kulturen vor Eintritt der Nachtfröste mit einer geschlossenen Rauchdecke zu überdecken und somit die Wärmeausstrahlung zu verhindern.[2]) Der Rauch wird in einfachster Weise durch sog. Schmauchfeuer erzeugt, die in ausreichender Menge in den Kulturen verteilt sind und bei denen nachts Stroh, Laub, Kartoffellaub, Bohnenstroh, Heide, Reisig oder Mist, die von Zeit zu Zeit mit Wasser zu übergießen sind, über offenem Holzfeuer verschwelt werden. Das Verschwelen wird in Erdgruben, besser in beweglichen Pfannen, fahrbaren Karren oder transportablen Öfen durchgeführt. Das Verfahren wird durch Verwendung von Naphthalin, Steinkohlenteer, Anthracen oder Anthracenrückständen, oft mit Torf gemischt, in der Handhabung wesentlich vereinfacht. Schwer entzündbare Schwelmassen können durch Zusatz leicht brennbarer, flüssiger Stoffe (Petroleum, Benzin usw.) verbessert werden. Um eine dichte Rauchwolke zu erzeugen, ist es erforderlich, daß die oft in besonderen Öfen (Räucherrohren) verbrennenden Räuchermassen nicht mit leuchtender, also keinen Rauch entwickelnder Flamme verbrennen, sondern unter stärkster Rußbildung bei einer unter ihrem Entflammungspunkt liegenden Temperatur „verschwelen". Kommen die einfachen Schmauchfeuer mit nassem Stroh und Laub nur für kleinere Obst- und Rebanlagen in Frage, so sind für Großkulturen schon Teer, Rohnaphthalin oder besondere Räuchermassen und Räucheröfen erforderlich.[3]) Bei Verwendung von Teer werden nach A. Dümmler[4]) innerhalb 4—5 Stunden 15—20 kg Teer je Feuerstelle verbrannt, wobei die sich auf dem Teer bildenden Krusten ständig entfernt werden müssen (1 Mann für 10—15 Feuerstellen). Die Feuerstellen sind reihenweise in Abständen von 10—20 m anzulegen, wobei die einzelnen Reihen 200—300 m auseinanderliegen. Von den heute gebrauchten Räucheröfen werden nach O. Kramer[5]) 5—6 Öfen je 0,25 ha Rebfläche zur Erzeugung einer genügend dichten und geschlossenen Rauchdecke für ausreichend gehalten; bei einem Versuch in Oppenheim im Mai 1928 wurden in einer Nacht allein 47000 kg Teer und Rohnaphthalin in 22000 Öfen auf einer Rebfläche von 600 Morgen verbrannt.

Die von Kramer benutzten Räucheröfen waren aus Eisenblech hergestellt; sie bestanden aus flachen Blechtrommeln (15 cm Höhe, 40 cm Durchmesser) zur Aufnahme des Brennmaterials (Gasteer und Rohnaphthalin) und einem durch Hebel und Flügelschrauben beliebig verstellbaren Rohr als Schornstein; durch Heben und Senken dieses Rohres wurde die Luftzufuhr und damit der Brennprozeß geregelt. Nach Versuchen in Österreich[6]) ist es sehr wohl möglich, bei guter Organisation und bei richtiger Aufstellung geeigneter Räucherapparate in bestimmten Lagen eine Temperatur zu halten, die 2—2,5° C höher liegt als die Kältetemperatur; bei Kältefrösten jedoch, wo kalte Luftmassen bedeutende Höhen einnehmen, so daß Mittel- und Hochlagen auch erfrieren, soll das Räucherverfahren versagen. Auch bei Kälteeinbrüchen von hohen Gebirgslagen aus oder bei zu hohen Kältegraden wird es schwer sein, durch Räucherung Kulturen immer vor Frostschäden zu bewahren.

---

[1]) Keßler, Fröste und Frostbekämpfung im Weinbau. Wein und Rebe **10**, 1928, 3—29, 84—90, 116—123.

[2]) Dümmler, A., Die Frühjahrsfröste und ihre Bekämpfung. Weinbau- u. Kellerwirtschaft **4**, 1925, 69.

[3]) Voelkel, H., Apparat, der bei Eintritt von Nachtfrost selbsttätig ein Rauchfeuer zum Schutze von Pflanzungen zur Entzündung bringt (Ref.). Nachrichtenbl. f. d. Dtsch. Pflanzenschutzdienst **13**, 1923, 110, 1 Abb.

[4]) Dümmler, siehe Fußnote 2, 69—71.

[5]) Kramer, O., Weinbau und Schädlingsbekämpfung in Württemberg im Jahre 1929. V. Versuche zur Bekämpfung der Frühjahrsfröste. Wein und Rebe **12**, 1930, 154—162.

[6]) Löschnig, J., Frostschäden und Frostschutz in der Landwirtschaft mit besonderer Berücksichtigung des Weinbaues. Scholle-Verlag, Wien 1927/28, 79 S. 26 Abb.; Ders., Frostschäden im Weinbau. Die Landwirtschaft (Wien) 1928, 499—502.

Geländeheizung: Das Verfahren der Geländeheizung zur Verhütung von Frostschäden ist in USA.[1]) ausgearbeitet und wird dort (Kalifornien) neben dem Räucherverfahren im großen angewendet. In besonderen Öfen (etwa 100 je 0,25 ha) wird vornehmlich Rohöl verbrannt. Bei der Einführung der Geländeheizung in Europa hat man zuerst in Anlehnung an die amerikanischen Methoden Steinkohlenteeröle verwandt. So wurde z. B. nach Hackländer[2]) Gasöl in einfachen, innen glasierten Tontöpfen von 20 cm Höhe und 20 cm Durchmesser verbrannt. Die Töpfe, von denen je 200 Stück auf 1 ha standen, wurden vor der Abbrennung durch Bedecken mit starkem Papier vor Regen geschützt. Es gelang, die Kulturen auch noch bei Temperaturen von — 6° vor Frostschäden zu schützen. In Deutschland hat man bald der Geländeheizung (Abb. 19) mit Braunkohlenbriketts[3]) den Vorzug gegeben, die weder Flamme noch Rauch entwickeln, sondern beim Brennen nur Wärme ausstrahlen. Nach Versuchen an der Mosel soll bei normalem Zeilenabstand auf je 4 Rebstöcke (etwa 30—50 qm) ein Brikett erforderlich sein. In einer Obstanlage konnte R. Hartnauer[4]) durch Brikettheizung die Temperatur der beheizten Fläche in der Nähe des Nullpunktes um 3° C über dem Temperaturminimum der unbeheizten Nachbarflächen halten. Hartnauer benutzte zur leichten Entzündung der in größeren Mengen benutzten Briketts mit billigstem Solventnaphtha getränkte Holzspäne. — Daß auch versucht worden ist, den elektrischen Strom zur Geländeheizung nutzbar zu machen, sei noch kurz erwähnt; das Verfahren dürfte für die Praxis zu kostspielig sein.

Abb. 19. Frostverhütung durch Ofenheizung. Phot.: L. Niemeyer.

Trotz der zahlreichen Frostabwehrmaßnahmen steht doch die beste, wirksamste und billigste Methode für die deutschen Verhältnisse noch nicht fest. Alle Abdeckverfahren eignen sich nur für kleine Pflanzbestände und für Kleinbetriebe. Für Großbetriebe wird man das Vernebelungsverfahren, das Räucherverfahren oder die Geländeheizung bevorzugen. Die Auswahl des Verfahrens

[1]) Young, F. D., Frost and the prevention of frost damage. U. S. Dep. of Agric. Farm., Bull. **1588**, 1929; Schoonover, W. R., and Brooks, F. A., The smokiness of oil-burning orchard heaters. Univ. of California, Agric. Exper. Stat. Berkeley Bull **536**, 1932, 67 S., 42 Fig. (Abb. u. Kurven); Wadsack, H. A., Frostschutz durch Plantagenheizung in USA. Der Obst- und Gemüsebau **79**, 1933, 76, 1 Abb.; Uphof, J. C. Th., Schutz der *Citrus*-Plantagen gegen Kälte. Der Tropenpflanzer **34**, 1931, 513; Treibmann, W., Die Frostbekämpfung mit Ölofenheizung nach dem Verfahren Thielmann. Der deutsche Weinbau **10**, 1931, Nr. 13, 120; Schwartz, G., Einige pflanzenschutzliche Tagesfragen aus dem Obst- und Gemüsebau, sowie dem sonstigen Gartenbau. Pflanzenbau **5**, 1928/29, Nr. 23/24, 359; Zillig, H.: s. Seite 298, Fußnote 2.

[2]) Hackländer, W., Frostschutz in Obst- und Weinbau durch Verbrennen von Gasöl. Die Landwirtschaft **10**, 1934, 90—91.

[3]) Frenz, P., Ein neuer Heizapparat für Obstanlagen. Die Gartenwelt **37**, 1933, 406; Borchert, E., Frostschutzbriketts (Schutzmarke „Dreieck"). Möllers Deutsche Gärtnerzeitung 1928, 370.

[4]) Hartnauer, R., Mittel zur Abwehr von Frostgefahr. Die Gartenwelt **36**, 1932, 146.

hängt von den Örtlichkeiten, der Erfolg außer vom Verfahren noch von den Windverhältnissen und der Organisation ab.[1]) Insbesondere für große Bezirke ist die Beteiligung aller Betriebe erforderlich und ein Erfolg ist nur durch straffe Organisation aller zur Verfügung stehenden Arbeits- und Hilfskräfte zu erreichen. Der Arbeitsverteilungsplan muß vorher ebenso festliegen, wie alle Geräte und das erforderliche Material an Ort und Stelle sein müssen. Zur rechtzeitigen Kenntnis der herannahenden Frostgefahr ist mit Hilfe von Aspirations-Psychrometern[2]) kurz nach Sonnenuntergang der Taupunkt zu bestimmen. Da diese Bestimmung nur Gültigkeit hat für die folgende Nacht, müssen Wetterstationen, Wetterdienst und Wettervoraussage, Nachrichtendienst und Radio für weiterreichende Frostvoraussagen und für schnelle Bekanntgabe herangezogen werden. In den kritischen Nächten wird von den Wetterstationen ein besonderer Frostwarnungsdienst eingerichtet. Über das ganze Frostgebiet verteilte Beobachtungsstationen, die durch Fernsprecher mit der Gesamtleitung in Verbindung stehen, geben die Möglichkeit, an besonders gefährdeten Stellen noch Räucher- oder Heizöfen oder Vernebelungsgeräte, die zu diesem Zweck vorläufig in Reserve gehalten waren, einzusetzen und die gesamte Bekämpfungsaktion sachgemäß zu überwachen und einheitlich durchzuführen. Zur Klärung der Frage nach Art, Entstehung und Auftreten der Fröste und nach der besten und billigsten Art der Frostabwehr, d. h. der vergleichsweisen Prüfung der einzelnen Verfahren auf Brauchbarkeit und nach dem zweckmäßigsten Ausbau der Organisation ist in Deutschland das Institut für Klimaforschung in Trier beauftragt, das diese Aufgaben zusammen mit dem Reichsausschuß für Frostabwehr durchführt.

Hagelabwehr. Als spezielles Fernhaltungsverfahren ungünstiger Witterungseinflüsse sei zum Schluß die Hagelabwehr[3]) gestreift. Durch mechanische Erschütterung (Hagelkanonen, Hagelwetterraketen) sucht man in Hochgebirgsgegenden (Tirol, Schweiz)[4]) die Hagelbildung in Kälteluftbezirken zu verhindern. Da das Verfahren oft versagt — man nimmt an, daß die Raketen die den Hagel bildenden Wolken im allgemeinen nicht erreichen[5]) —, wird es abgelehnt.[6])

[1]) Keßler, O. W., Fröste und Frostbekämpfung im Weinbau. Wein und Rebe **10**, 1928, 3—29, 84—90, 116—123; Ders., Die Bekämpfung der Frostschäden. Forschung und Fortschritte (Berlin) **10**, 1934, 86—88.

[2]) Geßner, A., Über die Vorhersage von Strahlenfrösten auf Grund der Taupunktbestimmung. Weinbau und Kellerwirtschaft **8**, 1929, 67—69; Ders., Weitere Versuche zur Vorhersage von Strahlfrösten auf Grund der Taupunktbestimmung. Weinbau und Kellerwirtschaft **9**, 1930, Nr. 1, 2—4; Hugo, Entstehung, Vorhersage und Bekämpfung der Nachtfröste. Erfurter Führer im Obst- und Gartenbau **24**, 1923/24, 2—3, 11, 17—18, 28—30, 36; Wollny, F., Untersuchungen betreffend die Methoden der Versuchsbestimmung der Nachtfröste. Forsch. a. d. Gebiete d. Agriculturphysik **11**, 1888, 133—153; Stummer, A., Schutz der Weingärten gegen Frühjahrsfröste. Wein und Rebe **10**, 1928, 539—549, 10 Abb.

[3]) Geßner, A., Das Problem der Entstehung des Hagels und der Hagelabwehr. Weinbau und Kellerwirtschaft **10**, 1931, 156—157.

[4]) Hagelabwehrraketen in der Schweiz. Der deutsche Weinbau **7**, 1928, 429.

[5]) Bayer, H., Die Hagelwetterbekämpfung mittels Raketen. Das Weinland, 1931, 327—333; Babel, A., Hagelraketen. Der Weinbau 1931, Nr. 9, 234.

[6]) Müller, K., Hagelraketen. Weinbau und Kellerwirtschaft **10**, 1931, 127—128.

c) Fangmaßnahmen durch Einsammeln.

Als Maßnahmen des Einsammelns und Fangens lassen sich wiederum die verschiedenartigsten Bekämpfungsmethoden zusammenfassen, die von der einfachsten Art des Absuchens und Kescherns bis zum komplizierten Saatreinigungs- und Fangverfahren im Pflanzenschutz verwendet werden. Sind insbesondere die Einsammelmaßnahmen oft mühselig und primitiv, so kommen sie doch für Einzelpflanzen, für wertvolle Kulturen und auch für größere Bestände dann in Frage, wenn billige Arbeitskräfte zur Verfügung stehen und die Bekämpfung mit chemischen Mitteln nicht möglich ist. Der Tätigkeit des Einsammelns muß die sachgemäße Beseitigung oder Vernichtung des eingesammelten Materials (Schädlinge oder erkrankte Pflanzen und Pflanzenteile) folgen.

1. Maßnahmen des Einsammelns.

Zu den Maßnahmen des Einsammelns gehören viele einfache, mit der Hand oder einfachem Handwerkzeug (Baumschere, Raupenschere, Harke) auszuführende Maßnahmen, wie das Ablesen und Auflesen von Schädlingen (z. B. Raupen, Schnecken), das Sammeln von Eigelegen (z. B. des Ringelspinners, Goldafters, Schwammspinners, Kohlweißlings), das Ausschneiden von Raupennestern (Winternester des Goldafters, Nester von Gespinstmotten), das Einsammeln von Bodenschädlingen (Erdraupen, Drahtwurm, Engerlingen, Heuschrecken), das Ausraufen einzelner erkrankter Pflanzen aus größeren Beständen ebenso wie auch die Vernichtung ganzer, völlig verseuchter Kulturen (durch Umbruch oder Ausreißen), die Beseitigung einzelner tiefwurzelnder Unkräuter (z. B. Distel mittels Distelstecher) wie auch jedes mechanische Unkrautjäten selbst, das Ausschneiden befallener oder erkrankter Blüten (Apfelblütenstecher), Blätter und Triebe (Blattläuse, Spargelfliege, Mehltau, Monilia) und Früchte (schorfiges, madiges, moniliabefallenes Obst) usw. Daß diese einfachen Methoden oft von größter Wichtigkeit sein können, sei an einigen Beispielen gezeigt.

Gegen Apfelmehltau versagen bisher alle chemischen Mittel; hier ist das Entfernen der erkrankten Apfeltriebe die einzige erfolgreiche Bekämpfungsmethode, die, ständig sorgfältig durchgeführt, innerhalb einiger Jahre zur Beseitigung von Krankheitsherden führen kann.

Nach Bücher und Fickendey wurden bei der Heuschreckenbekämpfung 1916/17 in Anatolien[1]) rund 7500 t Eipakete mit der Hand gesammelt und dann vernichtet, in Erythräa[2]) konnten im Jahre 1929 in einem Monat von der einheimischen Bevölkerung rund 12000 dz beflügelte, rund 2400 dz Hüpfer und 1000 dz Heuschreckeneier eingesammelt und abgeliefert werden, wofür Sammelprämien gezahlt wurden.

Das Einsammeln als im großen durchgeführte Bekämpfungsmaßnahme ist bei billigen Arbeitskräften und nur in dicht bevölkerten Gegenden möglich; in den Wüstengegenden der Halbinsel Sinai war z. B. das Einsammeln von Heuschrecken zu teuer, im dichtbevölkerten Ägypten[3]) konnte wiederholt durch Aushebung von Arbeitskräften ein erfolgreiches systematisches Einsammelverfahren gegen Heuschrecken durchgeführt werden.

---

[1]) Bücher, H., Die Heuschreckenplage und ihre Bekämpfung. Monogr. z. angew. Entom. 3. Beiheft z. Ztschr. f. angew. Entom. 1918, 26.

[2]) Erythräa: Wanderheuschrecken. Intern. Anz. f. Pflanzenschutz 4, 1930, 190.

[3]) Ägypten, Wanderung der afrikanischen Wanderheuschrecke. Intern. Anz. f. Pflanzenschutz 4 ,1930, 1902.

Auch die Gefahr, die der ägyptischen Baumwollkultur durch die Baumwollraupe *Prodenia litura* drohte, hat die ägyptische Regierung im Jahre 1936 durch Aufstellen großer Arbeitskolonnen, die die Kulturen systematisch von den Schädlingen durch Ablesen befreiten, erfolgreich bannen können.

Auch in Deutschland ist das Einsammeln im großen verschiedentlich — oft in Akkordarbeit — durchgeführt worden; so wurden im Zittauer Forst 1907 bei der Nonnenbekämpfung 26,7 Millionen Falter und 27 Millionen Raupen und Puppen, für welche 5 *Rpf* je 1000 Stück bezahlt wurden, gesammelt.[1])

Das Einsammeln wird bei Insekten erleichtert durch Verwendung von Fangschirmen und Fangtrichtern (zur Bekämpfung des Himbeerkäfers), von Fangtüchern und Planen, in welche die Schädlinge (Rüsselkäfer, Maikäfer, Raupen, Afterraupen) durch Abschütteln, Abklopfen der Kräuter und Sträucher oder Schütteln der Bäume gesammelt werden. Selbst gegen Großschädlinge, wie z. B. den Maikäfer, kann das mechanische Einsammeln oft die einzig anwendbare Bekämpfungsart sein. Das Abschütteln erfolgt hier durch Anprellen der Bäume und ihrer stärkeren Äste mit einem mit Stoff umhüllten starken Knüppel in den frühen Morgenstunden, wenn die Käfer durch die nächtliche Abkühlung noch starr sind und sich leicht in die untergebreiteten Tücher fallen lassen. Um einem Kahlfraß durch Maikäfer entgegen zu wirken, ist allerdings eine einheitliche Organisation der Bekämpfung erforderlich.[2]) Bei einer Maikäferbekämpfung im Westhavelland[3]) wurden Arbeitskolonnen gebildet, die aus je einem Führer, einem Schüttler, einem Träger, vier Mann zum Halten des Fangtuches und einem Gespann und einem Kutscher bestanden und denen als Material je zwei Eimer mit Deckel zur Aufnahme der abgeschüttelten Käfer und drei mit Deckeln versehene Fässer mitgegeben wurden, in die die Maikäfer aus den Eimern geschüttet und in denen sie mittels Schwefelkohlenstoff abgetötet wurden. Der Erfolg war das Einsammeln von 345 Zentnern (= etwa 16 Millionen) Maikäfern; die Kosten beliefen sich je Zentner auf etwa 15 *RM*.

Ernterückstände, die noch Schädlinge enthalten, werden mit Hand- oder Pferdeharke gesammelt, ebenso die in Waldstreu ruhenden Puppen schädlicher Forstinsekten. Die Streu wird vielfach in großen Haufen zusammengeharkt und längere Zeit liegen gelassen, damit die in den Haufen sitzenden Falter am Schlüpfen verhindert werden. Nach F. Schwerdtfeger[4]) ist das Verfahren unter normalen Arbeitsbedingungen zu kostspielig, in der Letzlinger Heide und in Mecklenburg lagen die Kosten zwischen 100 und 400 *RM* je ha. Schwerdtfeger hält hingegen das Verfahren zur Forleulenbekämpfung für brauchbar, wenn die Streu abgefahren und kostenlos oder gegen geringe Bezahlung an die Bevölkerung (als Stallstreu) abgegeben werden kann.

Als Sammelverfahren mit anschließender Tötung ist auch das tiefe Unterpflügen befallener Pflanzbestände anzusehen (z. B Bekämpfung von Rübenaaskäfer, Getreidelaufkäfer, Getreidefliegen, Rübenfliegen und Rübenblattwanzen,

[1]) Eckstein, K., Die Technik des Forstschutzes gegen Tiere. Berlin 1915.

[2]) Escherich, K., Die Maikäferbekämpfung im Bienwald. Ztschr. f. angew. Entomologie **3**, 1916, 134—156.; Welte, G., Der Maikäfer in Württemberg. Ulmer, Stuttgart 1933.

[3]) Brandrup, G., Die Maikäferbekämpfung des Jahres 1932 in Nußwinkel, Westhavelland. Arb. d. Landw. Kammer f. d. Prov. Brandenburg, Berlin 1932, Heft 47.

[4]) Schwerdtfeger, F., Forleulengefahr — Forleulenbekämpfung. Der deutsche Forstwirt **14**, 1932, Nr. 79.

Eulenraupen usw.). Bei druckempfindlichen Schädlingen (Blattläusen, Blattwanzen usw.) ist das Verfahren brauchbar, nicht aber immer gegen druckwiderstandsfähige Insekten, insbesondere nicht gegen Insekten im Puppenstadium. Bremer[1]) zeigte, daß auch durch tiefes Umpflügen die Schädlinge nicht immer in die gewünschten Tiefen gebracht, sondern ziemlich gleichmäßig innerhalb der vom Pfluge bewegten Erdschicht zu liegen kommen, so daß das Schlüpfen auch der ruhenden Insekten nicht ausreichend verhindert werden kann. Auch das Umhacken und Umpflügen der von Heuschrecken mit Eiern belegten Feldflächen zeigte sich in Ägypten[2]) nicht als ausreichend wirksam, denn es verhindert nicht das Schlüpfen und das Auftreten neuer Hüpfer.

Als Verfahren des Einsammelns sind endlich auch alle die Maßnahmen anzusehen, die eine mechanische Auslese aller kranken Teile aus Pflanz- und Saatgut bei Früchten, Knollen und sonstigem Erntegut ermöglichen. Saatgut und Pflanzgut aller Art werden vor ihrer Verwendung verlesen; aus dem über die Obstsortiermaschine laufenden Obst werden mit der Hand die kranken und befallenden Äpfel entfernt. Aus dem Getreide werden durch Auslesen (Auslesetische, Auslesetücher) Kornkäfer, Raupen der Kornmotte, Raupen und Gespinste der Mehlmotte, Rade- und Schmachtkörner, Unkrautsamen und sonstige Verunreinigungen entfernt; auf dem Prinzip des Absiebens — unter Verwendung von Sieben mit bestimmter Maschenweite — beruhen auch die meisten großen Getreidereinigungsmaschinen (Trieure). Andere Reinigungsverfahren für Getreidesaatgut sind die Windfege oder das Werfen des Getreides mit Schaufeln, bei welchem das leichtere Gewicht der befallenen Körner zur Reinigung von Getreide benutzt wird. Es ist auch versucht worden, das verschiedene spezifische Gewicht des befallenen und nichtbefallenen Getreides durch Abschwemmen oder Abschwingen auszunutzen. Bei der Tauchbeize wird eine solche Trennung durch Abschöpfen der leichteren, auf der Beizflüssigkeit schwimmenden Brandbutten praktisch erreicht; sie ist für den Erfolg der Beizung von großer Bedeutung. Auch von Samenkäfern befallenes oder ausgefressenes Bohnen- und Erbsensaatgut hat man durch Eintauchen in Wasser oder in Flüssigkeit mit bestimmtem spezifischem Gewicht (Salzlösungen) vom gesunden Saatgut zu trennen versucht, doch hat diese Methode bisher noch keine praktische Bedeutung erlangt.

In die Praxis hat jedoch ein anderes Verfahren[3]) Eingang gefunden, bei welchem Klee und Luzernesaat von verunreinigenden Unkrautsamen auf magnetischem Wege gereinigt wird. Das Saatgut wird mit einer eisenhaltigen magnetischen Masse, die an den glatten Kleesamen nicht oder kaum, an den rauhschaligen Unkrautsamen (Kleeseiden, Silene, Spitzwegerich, Melde usw.) jedoch gut haften bleibt, eingestäubt und dann durch eine horizontal gelagerte, drehbare, mit starken Magneten versehene Trommel geschickt, die die Trennungsarbeit vornimmt. Die nicht von der magnetisierbaren Masse eingestäubten

---

[1]) Bremer, H., Ist tiefes Umpflügen der Äcker zur Vernichtung von Feldschädlingen anzuraten? Nachrichtenblatt f. d. Deutsch. Pflanzenschutzdienst 5, 1925, 91.

[2]) Ägypten: Wanderung der afrikanischen Wanderheuschrecke. Intern. Anz. f. Pflanzenschutz 4, 1930, 102.

[3]) Fischer, W., Untersuchungen über den Anwendungsbereich des magnetischen Sortierverfahrens in der Feinsaatreinigung. Eigenveröff. der Metallochem. Fabrik A.-G. Berlin W 50.

Kleesamen fallen bald nach unten, während die behafteten Unkrautsamen von der Trommel noch weiter mitgenommen werden und sich am Ende der Trommel, wo die Einwirkung des Magneten aufhört, ablösen und besonders aufgefangen werden. Auch zur Reinigung des Leinsamens von Leinlolch soll das Verfahren geeignet sein.

Der Zweck des Einsammelns ist in der Regel nicht nur die Entfernung der Schädlinge und befallenen und erkrankten Pflanzenteile, sondern auch die Verhinderung einer weiteren Ausbreitung der Krankheiten und Schädlinge. Das Einsammeln muß daher möglichst frühzeitig, bei pilzlichen Erkrankungen vor der Sporenbildung, bei tierischen Schädlingen vor der Eiablage oder vor dem Beginn der Massenvermehrung (Blattläuse, Blutlaus usw.) erfolgen. Die Vernichtung erfolgt am besten durch Verbrennen an Ort und Stelle oder durch tiefes Vergraben, damit nicht das Krankheitsmaterial etwa auf den Komposthaufen und die oft sehr widerstandsfähigen Sporen mit dem Kompost wieder auf das Land gelangen und Neuinfektion bewirken. Die in großer Menge gesammelten Schädlinge (Maikäfer, Heuschrecken usw.) werden zerstampft oder durch Übergießen mit heißem Wasser oder Schwefelkohlenstoff abgetötet; sie geben mit Kalk und Torfmull geschichtet einen vorzüglichen Kompost, auch eignen sie sich als kräftiges Hühner- und Schweinefutter. In Südafrika ist auch gelegentlich versucht worden, die bei der Heuschreckenbekämpfung anfallenden riesigen Mengen toter Tiere industriell auszunutzen, indem sie zur Ölgewinnung (zu Brennzwecken oder zum Antrieb von Motoren) benutzt werden.

Vereinzelt erfolgt das Einsammeln von Schädlingen nicht zum Zwecke der Vernichtung der Tiere, sondern zur Feststellung der Befallstärke. So gehören Sammeln und Auszählen der je Baum vorhandenen Eigelege und Raupen oder der je Flächeneinheit im Boden vorhandenen Puppen im Forst mit zu den wichtigsten Maßnahmen, um über das Auftreten wichtiger Forstschädlinge Vorhersagen anstellen, die Notwendigkeit der Leimung oder der Bestäubung feststellen und die erforderlichen Vorbereitungen für die weiteren Bekämpfungsmaßnahmen treffen zu können. Auch das Sammeln und Auszählen der Puppen von Getreidefliegen, der Kirschfliege usw. durch Aussieben von Bodenproben werden zum Zweck der Prognosestellung durchgeführt.

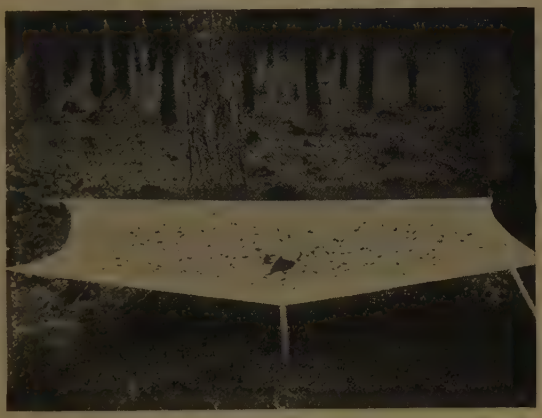


Abb. 20. Fangtuch zur Feststellung der Wirkung der im Forst angewandten Kontaktmittel. Phot.: Gebr. Borchers, Goslar.

Bei Forstbestäubungen werden an zahlreichen Stellen in ungefähr 1 m Höhe etwa 1,5 m breite und 3 m lange an Pfählen befestigte Fangtücher (Abb. 20) horizontal ausgespannt, um an Hand der Uhr die Zeit des Abfallens der Raupen festzustellen, die Wirkung der angewandten Mittel am Einzeltier genauer beobachten und damit den Erfolg der durchgeführten Bestäubung sicherer beurteilen zu können.

2. Maßnahmen des Fangens

Eine weitere Mechanisierung des Einsammelns führt zum Fang, indem Vorrichtungen und Geräte der verschiedensten Art hergerichtet und gebaut werden, die entweder der die Bekämpfung Ausführende zum Einsammeln („Fang") an die Tiere heranbringt (Netze, Fangflächen usw.) oder bei denen gewisse Lebensgewohnheiten der Tiere (Wandertrieb, Nahrungstrieb usw.) zum Fang ausgenutzt werden.

Die einfachsten Fangapparate sind die mit der Hand zu bedienenden, als „Kescher" bezeichneten Handnetze. Der aus starkem, nicht rostendem (verzinktem) Eisendraht bestehende Bügel hat zweckmäßig einen Durchmesser von etwa 30 cm, der aus fester Rohleinwand bestehende Sack eine Länge von durchschnittlich 50 cm. Die Keschermethode hat für die Rapsglanzkäfer- und Erdflohbekämpfung praktische Bedeutung erlangt, sie kann jedoch auch bei Vorhandensein billiger Arbeitskräfte für andere Schädlinge, für welche chemische Bekämpfungsmittel nicht oder nur beschränkt zur Verfügung stehen, von großer Wichtigkeit sein. So fing z. B. H. Bremer[1]) mit einem Netz in 23 Minuten von $1\frac{1}{2}$ Morgen Rübenfläche ungefähr 10000 Rübenfliegen. Auch gegen die noch wandernden Stadien der Heuschrecken[2]) wurden in früheren Jahren vielfach einfache Handnetze mit gutem Erfolg angewendet. Gegen Getreidewanzen (*Eurygaster*-Arten) wurde die Verwendung von Netzen in Belgien, in der Türkei und auf Cypern empfohlen.[3]).

Zur Feststellung der Befallstärke haben Börner[4]) und Speyer Einheitsfänge durchgeführt, bei denen die Pflanzen einer der Größe nach bekannten Feldfläche mit kräftigem, mittelschnellem Zuge abgestreift wurden. 30 mit ausgestrecktem Arm von weit rechts nach weit links durchgeführte Einzelzüge von je einer Sekunde Dauer wurden als Einheitsfang angesehen.

Auch Netze größerer Ausmaße werden zur Schädlingsbekämpfung verwendet; so beschreibt O'Kane[5]) als „Power-driven grasshopper catcher" eine Fahrvorrichtung, die an einem Gestell von 14 Fuß Länge und 2 Fuß Höhe Säcke zum Fang von Heuschrecken besitzt und, an einem Fordwagen angebracht, über die befallenen Felder geführt wird. Auch die von den Arabern benutzten „Mehlhafas" und die von den Türken verwendeten „Tschartschafs" (vgl. S. 317) sind große Leinwandstreifen, die über die Felder gezogen werden und in sackartigen Erweiterungen die zusammengebrachten Heuschrecken fangen.[6]) Netze und Fangvorrichtungen allergrößter Ausmaße werden endlich in den Tropen

[1]) Bremer, H., Bericht über Versuche zur Bekämpfung der Rübenfliege. Die deutsche Zuckerindustrie **50**, 1925, 1389—1391.

[2]) Siehe die amtlichen Berichte über Auftreten und Bekämpfung der Heuschrecken im Intern. Anz. f. Pflanzenschutz **4**, 1930, 34ff.

[3]) *Eurygaster*-Arten als Getreideschädlinge in den verschiedenen Ländern. Intern. Anz. f. Pflanzenschutz **4**, 1930, 23ff.

[4]) Börner, C., Beiträge zur Kenntnis vom Massenwechsel (Gradation) schädlicher Insekten. Arb. a. d. Biol. Reichsanstalt **10**, 1921, 405—466.

[5]) O'Kane, W. C., A power-driver grasshopper catcher. Journ. of econ. Entom. **21**, 1928, 201.

[6]) Bücher, H., und Fickendey, E., Bekämpfungsverfahren und Leitsätze für die Bekämpfung, in Bücher, H., Die Heuschreckenplage und ihre Bekämpfung. Monogr. zur angew. Entom. Nr. 3, 1918 (Beiheft zur Ztschr. für angew. Entomologie).

von den Eingeborenen zum Fang von Elefanten, Antilopen, Wildschweinen und anderem Flurschäden verursachendem Großwild (vgl. Abb. 46, 47 u. 51 auf S. 326) verwandt, die in der Arbeit von Karasek-Eichhorn[1]) und M. de Ryck[2]) unter Beigabe guter Abbildungen beschrieben sind.

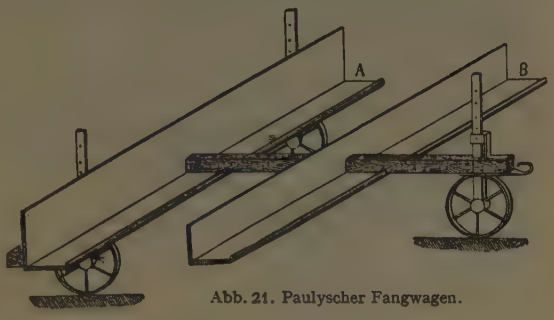


Abb. 21. Paulyscher Fangwagen.

Die Fangwirkung der Netze und Fangvorrichtungen wurde oft dadurch erhöht, daß sie mit Teer, Fliegenleim oder Raupenleim oder sonstigen Klebstoffen bestrichen wurden. Klebflächen in Form von Tennisschlägern wurden zum Fang der Traubenwickler verwendet, eine Methode, die billige Arbeitskräfte (Schulkinder) voraussetzt, und heute — trotz der großen Zahl oft gefangener Falter — durch die chemischen Bekämpfungsmittel längst überholt ist. Größere über das Feld zu tragende oder zu fahrende und Leimflächen führende Fangapparate werden heute noch in mannigfaltiger Ausführung gegen Schädlinge angewendet, die wie die Erdflöhe leicht aufgescheucht werden und abspringen, oder durch Erschütterungen der Pflanzen — bewirkt durch gespannte Drähte oder Anschlagkanten — zum Abfallen gebracht und dabei von der Fangfläche aufgefangen werden (Rapsglanzkäfer, Kohlschabe, Weidenblattkäfer, Rüsselkäfer).[3]) So werden z. B. gegen die Kohlschabe Fangrahmen, gegen Erdflohkäfer u. a. der Paulysche Fangwagen (Abb. 21) und der Sperlingsche Fangapparat (Abb. 22),

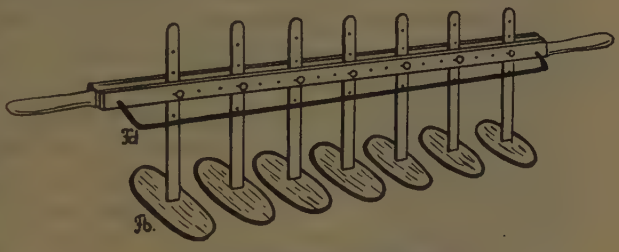


Abb. 22. Sperlingscher Fangapparat.

---

[1]) Karasek-Eichhorn, Beiträge zur Kenntnis der Waschenbaa. Baeßler Archiv **3**, Heft 2 und 3.

[2]) de Ryck, M., La chasse chez les „Lalia-Ngolu". Bulletin Agricole du Congo Belge **23**, 1932, 232—257.

[3]) Blunck, H., Versuche zur Bekämpfung des Rapsglanzkäfers mit Fangmaschinen. Ztschr. f. angew. Entom. **10**, 1924, 56—66; Blunck, H., und Hähne, H, Fortschritte in der Bekämpfung von Rapsglanzkäfern mittels Fangmaschinen. Fortschritte der Landwirtschaft **4**, 1929, 197—199; Korff, G., und Flachs, K., Die Erdflöhe und ihre Bekämpfung. Prakt. Blätt. f. Pflanzenbau und Pflanzenschutz **10**, 1932, 53—60; Günther, O., Schädlinge des Rübenbaus in Spanien. Anzeiger für Schädlingskunde **7**, 1931, 112—116; Baunacke, W., Die Rapsglanzkäfer und ihre Bekämpfung. Die kranke Pflanze **1**, 1924, 64—67; Friedrichs, K., Ein neuer vervollkommneter Apparat zur Bekämpfung von Käfern an Raps. Anz. f. Schädlingskunde **1**, 1925, Heft 7, 73—75; Rostrup, S., und Thompson, M., Die tierischen Schädlinge des Ackerbaues. (Deutsche Übersetzung von Bremer und Langenbuch.) Berlin 1931; Gleisberg, W., Großversuch zur Kohlschabenbekämpfung 1928. Obst- und Gemüsebau **75**, 1929, 2. Buhl, Cl., und Meyer G., Ein neues Gerät zum Rapsglanzkäferfang. Ztschr. f. Pflanzenkrankheiten **47**, 1937, 34—38.

Abb. 23. Königs Käferfangwagen.
Nach Ludwigs und Schmidt.

Abb. 24. Tragbarer Hänßlerscher Fangapparat.
Nach Ludwigs und Schmidt.

gegen Weidenblattkäfer der fahrbare Königsche Fangkarren (Abb. 23) und der tragbare Hänßlersche Fangapparat (Abb. 24), in den Vereinigten Staaten gegen Heuschrecken als „Hopperdozer", „Teer-" und „Präriekarren", gegen Blattläuse als „Aphidozer" bezeichnete, mit Fangstreifen und zum Teil mit Abstreifvorrichtung versehene, fahrbare Fangapparate ausprobiert. Die Apparate haben den Nachteil, daß sie — trotz der Unmenge der an den Leimflächen gefangenen Tiere — doch nicht denselben durchschlagenden Erfolg haben wie die Anwendung brauchbarer Insektizide, und daß sie außerdem an den krautartigen Pflanzen oft starke Beschädigungen hervorrufen; endlich sind sie nur zu bestimmter Zeit im Jahre verwendbar und werden dann in einer Menge benutzt, daß ihre Beschaffung zu dieser Zeit und ihre Aufbewahrung während der übrigen Jahreszeit oft große Schwierigkeiten bereiten.

Abb. 25. Leimfangtafel gegen Rübenblattwanze.
Nach G. Nitsche.

Mit Raupenleim bestrichene Flächen werden als „Fangtafeln" (Abb. 25) an bestimmten Stellen aufgestellt, um z. B. die aus den Winterquartieren in die Felder einfallenden Rübenblattwanzen abzufangen. Der Fang wird täglich kontrolliert, und damit wird die Flugzeit der Tiere und der Beginn der Eiablage auf den Kulturflächen oder auf den angelegten Fangstreifen (vgl. S. 319 u. 320) festgestellt. Zeigt die Fangtafel an, daß der Flug nachläßt, so kann mit dem Umbrechen der Fangstreifen begonnen werden.

Auch klebrige, verschmierende und damit erstickende Spritzflüssigkeiten (Öle, Fette, Seifen, Milch, Kalkmilch usw.) werden empfohlen, um auf

Pflanzen[1]) oder auch auf den Boden[2]) aufgespritzt ein Verkleben der Schädlinge zu bewirken. Viele Harze oder Schellak enthaltende Blutlauspinselmittel wirken nach diesem Prinzip, aber auch stärkere Mehlkleister oder Zuckerlösungen werden zur Spinnmilbenbekämpfung verwendet, und auch mit dem aus isländischem Moos herstellbaren Schleim sind Versuche in dieser Richtung angestellt worden.[1])

d) Fangmaßnahmen durch Anlockung

Mußte bei den vorher behandelten Fangmaßnahmen das Fanggerät von dem die Bekämpfung Durchführenden an die Schädlinge herangebracht werden, so gibt es noch eine große Anzahl von Fangmaßnahmen, die irgendwelche Eigenarten und Gewohnheiten der Tiere ausnutzen, um Anlockung und Fang zu erreichen. Das Schutzbedürfnis, der Wandertrieb, das Flugvermögen, oft zusammen mit dem Trieb zum Licht, der Fortpflanzungs- und der Nahrungstrieb der Tiere werden in vielfacher Form vom Menschen ausgenutzt, um sich seiner Schädlinge zu entledigen. Auch hier ist die Fülle so groß, daß nur Beispiele gebracht werden können.

1. Ausnutzung des Schutzbedürfnisses

Die erste Gruppe dieser Fangmaßnahmen nutzt das Bestreben der Tiere aus, Orte aufzusuchen, an denen sie vor ungünstigen Witterungsverhältnissen, insbesondere während der Wintermonate, Schutz finden. Es sind hier besonders die sog. Fanggürtel oder Madenfallen (Abb. 26) zu nennen; einfache Strohseile, oft von stärkerem Papier bedeckt, alte Lappen, Wellpappe oder käufliche, aus gut geleimter oder geölter Wellpappe bestehende Gürtel, die mittels Schnur um die Baumstämme gebunden werden.

Abb. 26.
Madenfalle („Fanggürtel").

Die Anwendung der Fanggürtel[3]) beruht auf der Annahme, daß die größte Zahl der Obstmaden, gegen welche sich die Gürtel in erster Linie richten, sich beim Verlassen der Frucht abspinnen, auf den Boden gelangen und von dort wieder aufbäumen, um unter Rindenschuppen usw. günstige Winterquartiere zu suchen. Die Madenfallen müssen daher an ihrem unteren Rande dem Baumstamm so locker anliegen, daß sie den heraufkriechenden Maden das Unterschlüpfen ermöglichen, sie müssen an ihrem oberen Rande so fest anliegen, daß ein Verlassen der Madenfalle zur Baumkrone hin nicht möglich ist. Die Madenfallen müssen zeitig, in Deutschland schon Ende Juni bis Anfang Juli, angelegt sein. Es fangen sich an Großschädlingen in erster Linie Obstmade (Abb. 27) und Apfelblütenstecher. In Amerika[4]) hat man aus Wellpappe hergestellte

[1]) Hollrung, M., Die Mittel zur Bekämpfung der Pflanzenkrankheiten. 3. Auflage. Berlin 1923.

[2]) Strohmeyer, H, Zur Frage der Bekämpfung von Kiefernspanner und Kieferneule. Der deutsche Forstwirt **12**, 1930, 445.

[3]) Börner, C., Über den praktischen Wert der Madenfallen. Arbeiten aus der Kais. Biol. Anstalt **5**, 1906, 142—147.

[4]) Alden, C. H., and Yeomans, M. S., Codling moth control in Georgia. Journ. of econ. Ent. **21**, 1928, 319; Greenslade, R. M. and Massee, A. M., Studies of impregnation of

Fanggürtel mit Betanaphthol und bestimmten Schmierölen getränkt; diese Stoffe sollen die Obstmaden nicht abschrecken, wohl aber ihre Entwicklung so hemmen, daß der größte Teil zugrunde geht. Weitere Versuche, dem Fanggürtel durch einen Außenanstrich mit Raupenleim oder durch Aufstrich von Nikotin- oder Arsenpräparaten eine größere Vielseitigkeit zu geben, sind zwecklos (vgl. S. 292). Um die Fangzahl zu erhöhen, sind alle sonstigen natürlichen Unterschlupfe möglichst zu beseitigen, die Baumstämme müssen von Moosen, Flechten und losen Borkenstücken befreit und die Baumstützen entrindet werden. Ein praktischer Erfolg ist nur dann zu erwarten, wenn die Bekämpfungsmaßnahmen nicht auf den Einzelbesitzer beschränkt bleiben, sondern bezirksweise erfolgen. Die Gürtel sind in Gegenden mit zwei Obstmadengenerationen schon im Juli, sonst zum erstenmal an einem kühlen Septembertage abzunehmen; die schädlichen Insekten werden vernichtet, die nützlichen freigelassen. Die Gürtel selbst werden sofort wieder umgelegt und im November endgültig abgenommen und nach Freilassen der Nützlinge verbrannt oder im Backofen etwa $\frac{1}{2}$ Stunde erhitzt. Die Beurteilung der Fanggürtel ist sehr verschieden. Einerseits wird in der Literatur über große Fangzahlen berichtet. So fand Speyer[1]) unter einem Fanggürtel 200—400 (einmal 560) Apfelblütenstecher, und er berechnet, daß bei Annahme eines Durchschnittsfanges von 200 Käfern (davon 100 Weibchen, von denen jedes etwa 60 Eier legt) man mit Hilfe der Fanggürtel 6000 Blütenknospen erhalten würde. Eine deutsche Pflanzenschutzstation zählte in 40 Fanggürteln etwa 1800 Obstmaden. Nach den Erfahrungen in Süd-Indiana[2]) lassen sich, wenn alle losen Rindenstücke und sonstigen Unterschlüpfgelegenheiten (Moose, Flechten) entfernt sind und die Fanggürtel häufiger nachgesehen werden, 80% aller Obstmadenlarven vernichten. Von anderen Autoren[3]) wird hingegen geltend gemacht, daß die Voraussetzung für die Anwendung des Fanggürtels, der größte Teil der Obstmaden gelange durch Abspinnen oder mit dem Fallobst auf den Boden und bäume wieder auf, falsch sei. Nach ihrer Ansicht werden nur etwa 25% aller Obstmaden in den Fanggürteln gefangen, und da die natürliche Sterblichkeitsziffer der Obstmade sehr hoch sei, kann die wirkliche Abtötungsziffer der Fanggürtel nur auf 10—12% berechnet werden. Auch daß die Fanggürtel außer schädlichen noch in großer Menge nützliche Tiere (Spinnen, Marienkäfer usw.) fangen — über die Fauna der Madenfallen berichteten besonders Speyer[4]) und Gleisberg[5]) — wird ihnen zum Nachteil angerechnet. Wo man also von der Tätigkeit der Marienkäfer sich Nutzen verspricht (in Gegenden mit starkem

Abb. 27. Abgenommener und auf der Innenseite mit Obstmaden besetzter Fanggürtel (B. R. A.).

---

tree banding materials. East Malling Res. Stat. Ann. Rep. for 1934 (May 1935), 180—184, and 1935 (May 1936), 177—183.

[1]) Speyer, W., Beitrag zur Bekämpfung des Apfelblütenstechers mit Hilfe von Fanggürteln. Die kranke Pflanze **9**, 1932, 96—99.

[2]) Steiner, L. F., and Marshall, G. E., Four years experiments with chemically treated codling moth bands. Journ. econ. Entom. **24**, 1931, 1146—1151.

[3]) Lehmann, H., Neue Betrachtungen zur Frage der Obstmadenfallen (Fanggürtel). Anz. f. Schädlingskunde **1**, 1925, 101—103.

[4]) Speyer, W., Fanggürtel an Obstbäumen. Mitt. Dtsch. Landw. Ges. **48**, 1933, 573—574.

[5]) Gleisberg, W., Zur Madenfallenfauna. Dtsch. Obst- und Gemüsebau-Zeitung **70**, 1924, 151—152.

Blutlaus- und Blattlausauftreten), sollte man nach Speyer[1]) auf Fanggürtel verzichten oder dieselben schon Anfang September unter Schonung der Nutztiere abnehmen und vernichten.

Als Beispiel für weitere Fangmöglichkeiten durch künstliche Überwinterungsstätten sei auch hier auf die $\frac{1}{2}$—1 m tiefen, mit Pferdedung und Pflanzenabfällen gefüllten und mit Erde überdeckten Gruben hingewiesen, die zur Anlockung der Engerlinge in Gärten im Herbst angelegt, zeitig im Frühjahr (Februar bis März) geöffnet und von Engerlingen gesäubert werden.

2. Ausnutzung des Wandertriebes

Der Wandertrieb kann zum Fang dann ausgenutzt werden, wenn vom Schädling größere Strecken kriechend zurückgelegt werden. In der einfachsten Form wird der Fang in der Art durchgeführt, daß Blumentöpfe, glasierte Töpfe (vgl. auch S. 323) oder Blechdosen bis zum oberen Rand in den Erdboden eingelassen werden und die Tiere (Maulwurfsgrillen, Feldmäuse usw.) bei ihren Wanderungen in diese hineinfallen. Größere Fanglöcher dienen zum Fang von Eulenraupen. Durch Fanggräben (Abb. 28) schließt man Befallsherde von Tipula, Eulenraupen, Rüsselkäfern usw. ein, um eine weitere Ausbreitung zu verhindern und die weiter wandernden Tiere abzufangen. Die Gräben müssen eine genügende Breite (ungefähr 20 cm) und eine ausreichende Tiefe (ungefähr 30 cm) und senkrechte Wände besitzen, um ein Entweichen der Tiere zu verhindern. Bei starkem Auftreten und reichem Fang wird in Abständen von 5—10 m die Grabensohle noch weiter zu tieferen, steilwandigen Gruben (bis zu 1 cbm Größe) erweitert, in welchen die auf der Grabensohle weiter wandernden Tiere sich dann ansammeln. Die eingefangenen Insekten werden gesammelt und an Hühner verfüttert oder durch Zertreten oder Zerstampfen oder durch Flammenwerfer[2]) getötet oder aber die Grabensohle und die Fanggruben werden mit ätzenden Stoffen (Kainit, Ätzkalk, Kalkstickstoff) oder mit Gift-

Abb. 28. Mit Fanggrabenpflug der Firma Rud. Sack, Leipzig, ausgeworfener Fanggraben.
Phot.: Rud. Sack.

[1]) Speyer, W., Die an der Niederelbe in Obstbaumfanggürteln überwinternden Insekten. I. bis V. Mitteilung. Ztschr. f. Pflanzenkrankheiten **43**, 1933, 113—138, 517—533. **44**, 1934, 321—330, 577—585. **45**, 1935, 433—462.

[2]) Neuwirth und Blattny, Die Bekämpfungsversuche an Rüsselkäfern auf den Staatsgütern Südmährens im Jahre 1934. Ztschr. f. d. Zuckerindustrie der CSR. (Prag) **59**, 1935, 281—284; Graf Bela, Die Lebensweise der Rübenkäfer und ihre zeitgemäße Vertilgung. Wiener landw. Ztg. **81**, 1931, 58—60, 3 Abb.

ködern (Arsenreisig[1]), Arsenkleieköder, sonstige Arsenköder) bestreut, an denen die Schädlinge eingehen. Die Bewertung der Methode ist je nach den Erfahrungen, die man machte, verschieden und hängt weitgehend von dem durch Nahrungsmenge, Temperatur und sonstige Witterungsbedingungen bedingten Wandertrieb der Schädlinge ab. So berichtete, um nur einige Beispiele anzuführen, Butovitsch[2]), daß von einer 4 ha großen mit Fanggraben umzogenen Fläche 180940 *Hylobius abietis* gefangen wurden, und er hält das Verfahren für billig und sehr erfolgreich. Auch Berwig[3]) berichtete, daß Fanggruben 1890 in Grafenwöhr zur Rettung von Waldbeständen vor der Forleule mit gutem Erfolg angewendet wurden und daß selbst in nicht kahl gefressenen Beständen die Forleulenraupen in den mit Wasser gefüllten Gräben massenhaft zugrunde gingen. Trotzdem muß man sagen, daß bei dem hohen Stand, den die Kontakt- und Fraßgifte heute erreicht haben, Fanggräben nur noch wenig verwendet werden, da sie bei den meisten und in der Regel ausgedehnten Schädlingskalamitäten und den unzähligen Raupenmassen kaum eine Verminderung, geschweige denn eine Vertilgung der Schädlinge erzielen können[4]) und auch noch eine Menge nützlicher Tiere vernichten.[5]) In Deutschland werden daher Fanggräben zur Zeit wohl als brauchbare, jedoch meist nur zusätzliche Maßnahme angesehen; sie werden in erster Linie gegen bestimmte Schädlinge (Erdraupen, Getreidelaufkäfer, Rüsselkäfer usw.) angelegt, gegen welche die Verwendung chemischer Mittel Schwierigkeiten bereitet oder nur geringen Erfolg verspricht. K. R. Müller[6]) konnte z. B. mit dem Fanggrabenverfahren gute Erfolge gegen Getreidelaufkäfer erzielen; die in Blechdosen, die in der Grabensohle eingelassen waren, sich in großen Mengen ansammelnden Käfer und Larven wurden durch Einstreuen von Kalkstickstoff, Thomasmehl oder Superphosphat vernichtet. Das Verfahren erwies sich, da ein Arbeiter in einer Stunde etwa 40 m Graben herstellen kann, als billig.

In ausgedehntem Ausmaße ist der Wandertrieb der noch flügellosen Heuschrecken ausgenutzt worden.[7]) Da die Heuschrecken jeder Angriffsbewegung seitlich ausweichen, können Heuschreckenschwärme durch Eingeborene, die spiralförmig von außen den Schwarm umkreisen, zusammengetrieben werden. Die zusammengedrängten Tiere werden mit Füßen zertreten, mit belaubten Zweigen erschlagen, in Gräben gedrängt oder auf Tücher getrieben, in denen sie durch Zusammenschlagen gefangen und dann zerdrückt werden. In der

[1]) Butovitsch, V., Beiträge zur Bekämpfung und Biologie des großen braunen Rüsselkäfers, *Hylobius abietis*. Mitt. a. Forstwirtschaft u. Forstwissenschaft **2**, 1931, 434—480.

[2]) Butovitsch, V., Die Bekämpfung des großen braunen Rüsselkäfers. Silva **19**, 1931, Nr. 49, 387—390.

[3]) Berwig, W, Die Forleule in Bayern. Forstwiss. Centralbl. **48**, 1926, 165—181, 209—216, 259—267, 293—297, 318—328.

[4]) Sachtleben, H., Die Forleule, *Panolis flammea Schiff.* Monogr. zum Pflanzenschutz Nr. 3, Berlin 1929.

[5]) Tempel, W., Bei Anlegen von Fanggräben keine Nützlinge vernichten! Die kranke Pflanze **11**, 1934, 99—100.

[6]) Müller, Kurt R., Zur Bekämpfung des Getreidelaufkäfers. Die kranke Pflanze **12**, 1935, 77—79.

[7]) Bücher und Fickendey, Bekämpfungsverfahren und Leitsätze für die Bekämpfung. Monogr. zur angew. Entom. Nr. 3, 1918. (Beiheft zur Ztschr. f. angew. Entomologie.)

Türkei wurden besondere, in der Mitte mit einem Schlitz und einem angenähten Sack versehene schwarze oder dunkel gefärbte Tücher von dreimal 5 m Größe, die sog. „Tscharschafs" verwendet; die auf das Tuch aufgetriebenen Heuschrecken werden durch Hochnehmen des Tuches durch den Schlitz in den Sack geschüttelt und dann vernichtet. Bei sachgemäßer Anwendung der Methode kann man nach den Erfahrungen von Bücher und Fickendey mindestens 75% der Larven vernichten, wiederholt man das Verfahren, sobald sich die Tiere wieder gesammelt haben, so erreicht man eine praktisch vollständige Vernichtung.

Auch Gräben, die man möglichst mit Wasser füllt und mit Petroleum überschüttet, werden zur Vernichtung der Heuschreckenschwärme verwendet. Die Zuleitung der Schwärme zu den Gräben und Fanggruben hat man sich dadurch erleichtert, daß man anfangs Leinwandstreifen, später Zinkblechwände so aufstellt, daß die Hüpfer an ihnen entlang zu den Gräben und Gruben getrieben werden können.[1]) Bald aber nutzte man den natürlichen Wandertrieb der Hüpfer aus, indem man die Zinkbarrieren quer zur Marschrichtung den anmarschierenden Heuschreckenschwärmen als Hindernis so entgegenstellt, daß sie an ihnen entlang wandern und dabei in die in gewissen Abständen an den Wänden angelegten Fanggruben geraten müssen. Diese Zinkwände wurden zum ersten Male im Jahre 1862 auf Cypern angewendet und führten zur Säuberung der Insel von Heuschrecken; sie werden daher als „cyprische Geräte" oder „cyprische Wände" bezeichnet. Sie werden aus einzelnen ungefähr 2 m langen und 40 cm hohen Zinkplatten schnell zusammengestellt, die dicht aneinanderschließen und etwas in die Erde gelassen werden, so daß sie als 30 cm hohe, steile glatte Blechwand den Hüpfern ein Übersteigen oder Überspringen nicht gestatten. Da künstliches Treiben den geschlossenen Wanderzug der Heuschrecken stört und auflöst und zur Ausbreitung der Hüpfer führt, läßt man den Schwarm unbeeinflußt marschieren und von selbst in die Gruben laufen.

Das Barrierenverfahren rechnet mit dem instinktmäßigen Einhalten der Wanderrichtung, die die Tiere einmal eingeschlagen haben. Es ist daher nur in ebenen, wenig gegliederten Gegenden möglich, wo keine Unregelmäßigkeiten eine Änderung der Marschrichtung veranlassen; in Gebirgsgegenden ist das Treib- und Barrierenverfahren nicht anwendbar.

Die Gesamtlänge der Zinkwände richtet sich nach der Ausdehnung der Schwärme. In Argentinien wurden Zinkwände von mehr als 500 km Länge aufgebaut und innerhalb von 2 Monaten konnten mit ihrer Hilfe Tausende von Tonnen von Heuschrecken vernichtet werden.

3. Ausnutzung des Lichttriebes

Der vielen Insekten eigene Trieb, bei Dunkelheit Lichtquellen zuzustreben, gab Veranlassung, diesen Trieb durch Konstruktion von Fanglampen und Lichtfallen der Schädlingsbekämpfung nutzbar zu machen.[2])

---

[1]) Uvarov, B. P., Locusts and grasshoppers. Imp. Bur. Entom. London 1928, 352 S., 118 Abb., 10 Tafeln (Literatur).; Raum, Otto F., Die Heuschreckenplage in Ostafrika und ihre Bekämpfung. Anz. f. Schädlingskunde **6**, 1930, 52—58; Morstatt, H., Die Bekämpfung der Heuschreckenplagen. Der Tropenpflanzer **37**, 1934, 413—419.

[2]) Demoll, R., Die bannende Wirkung künstlicher Lichtquellen auf Insekten. Biol. Zentralblatt **37**, 1917, 503—506; Theobald, F. V., Insects caught in light traps. Journ. Royal Hort. Soc. **51**, 1926, 314—323; Andrews, H. E., Moth-trap experimences. Entomology **64**, 1931, 86—90. Ref.: Neuheiten a. d. Gebiete des Pflanzenschutzes, 1931, 188; Williams, C. B., An improved light trap for insects. Bull. of Entom. Research **15**, 1924, 57—60, 2 Abb.; Dewitz, J., Über Fangversuche mittels Azetylenlampen an den Schmetterlingen von *Tortrix pilleriana*. Ztschr. f. wissenschaftl. Insektenbiologie **1**, 1905, 106; Criddle, N., Light traps as a means of controlling insect pests. Canadian Entom. **50**, 1918, 73—76; Forbes, W. T. M., Trap lantern record at Ithaca. Canadian Entom. **55**, 1923, 151—158, 176—184; Turner, W. B., Lepidoptera at light traps. Journ. Agric. Research **18**, 1920, S. 475; Strickland, G. H., Poisoned molasses for the destruction of noctuid moths. Journ. of econ. Entom. **15**, 1922, 214.

Künstliche Lichtquellen üben dann erst einen Einfluß auf die Tiere aus, wenn diese ihre Umgebung nicht mehr erkennen können und dann vom Licht gebannt und geblendet werden. Künstliche Lichtquellen müssen also am Tage und in mondhellen Nächten versagen Für das „Sich-ins-Licht-Stürzen" ist also weniger das Licht, sondern die Dunkelheit der Umgebung maßgebend.

Die Verwendung von Fanglaternen ist eines der ältesten Verfahren zur Bekämpfung fliegender Insekten. Schon 1787 wandte der Abbé Roberjot[1]) Lichtfallen zum Fang der Traubenwickler an; auch in Deutschland versuchte man noch vor Jahrzehnten mit Erfolg Fanglaternen im Weinbau anzuwenden, und zahlreiche Fabriken brachten damals die verschiedensten Konstruktionen von Fanglaternen in den Handel.[2])

Außer der Lichtquelle mußten diese Fanglaternen auch Vorrichtungen zum Fang oder zur Abtötung der angelockten Insekten aufweisen, die in mit Leim bestrichenen Drähten, Drahtnetzen oder Glasfenstern, in mit elektrischem Strom geladenen Drähten (vgl. S. 330) oder in einem unter der Lichtquelle angebrachten, mit Wasser, Petroleum usw. gefüllten Behälter bestanden.[3]) Auch Leimringen (s. S. 292) versuchte man leuchtende Eigenschaften zu geben (fluoreszierende Raupenleime, Leuchtklebebänder, Leuchtklebeglocken), indem man unter anderem gechlorte Paraffine als Klebemittel und Sulfide der Erdalkalien, die von den Paraffinen nicht angegriffen werden, als Leuchtmasse verwendete; auf die Wertlosigkeit dieser Maßnahmen wurde schon auf S. 292 hingewiesen. Gegen Forstschmetterlinge wurden anfangs offene Feuer und Bogenlampen, später große Scheinwerfer (gegen Nonne) benutzt und dicht dabei große Exhaustoren gestellt, die die angelockten Falter einfangen sollten.[4]) Auch einfarbiges Licht wurde wiederholt versuchsweise angewandt und je nach dem Ausfall der Versuche wurde bald gelbes, bald das blauviolette Licht der Quecksilberdampflampen als besonders falterlockend empfohlen. Nach Wardle und Buckle[5]) fingen sich bei weißem Licht 33,3 %, bei gelbem Licht 21,3 %, bei grünem Licht 13,8 %, bei orangem Licht 13 %, bei rotem Licht 11,5 %, bei blauem Licht 3,9 % und bei violettem Licht 2,2 %. Nach H. Martin[6]) soll in der Weinbaupraxis Azetylenlicht bevorzugt werden. Diffuses Licht soll im allgemeinen besser locken als strahlendes Licht.

Mit Hilfe von Fanglaternen und Scheinwerfern sind schon riesige Mengen von Faltern gefangen worden[7]), konnten doch z. B. nach Rasser 1911 im Zittauer Forst durch Scheinwerfer in einer Nacht 30 kg Falterleichen, nach Dingler 1908 in dem gleichen Forst 140000 Falter, gesammelt werden. Trotzdem hat sich das Verfahren im allgemeinen aus folgenden Gründen nicht bewährt:

1. Es ist selbst bei Verwendung kleiner Fanglampen wegen der dauernden Kontrolle umständlich und kostspielig.

---

[1]) Martin, H., The scientific principles of plant protection. London 1928 (Literatur!).

[2]) Hollrung, M., Die Mittel zur Bekämpfung der Pflanzenkrankheiten. Berlin 1923 (Literatur!).

[3]) Manschke, R., Elektrische Schädlingsbekämpfung. Die kranke Pflanze **11**, 1934, 92—93; Baunacke, W, Schädlingsbekämpfung durch Elektrizität. Deutsch. Landw. Presse **48**, 1921, 763, 3 Abb.; Blume, E., Ein neuer Lichtfangapparat. Ztschr. f. wissensch. Insektenbiologie **10**, 1914, 243.

[4]) Rasser, E. O., Die Bekämpfung der Nonne, *Lymantria monacha*, und anderer Forstschädlinge nach dem heutigen Stande der Wissenschaft. Zool. Beobachter (Der zool. Garten) **56**, 1915, 19, 45, 75, 94; Komarek, J., Kalamita mniskova a polyedricka nemoc. Casop. ceskosl. spolecu. entom. (Prag) **8**, 1921, 6—10 (Ref.: Ztschr. f. Krankheiten **33**, 1923, 148); Krutzsch, Die Nonne und ihre Bekämpfung in den Privatwäldern des Freistaates Sachsen nach dem Falterflug 1922. Sächs. landwirtsch. Ztg. vom 21. 10. 1922, Nr. 42; Weißwange, E. A. G., Der Kampf gegen die Nonne. Darstellung der großen Nonnenkalamität und der Bekämpfungsmaßnahmen in den Zittauer Stadtforsten 1906—1910. Neudamm 1914.

[5]) Wardle, R. A., and Buckle, Ph., The principles of insect control. Manchester 1923 (Literatur!)

[6]) Martin, H., The scientific principles of plant protection. London 1928 (Literatur!).

[7]) Heß-Beck, Forstschutz. Bd. 1: Dingler, M., Schutz gegen Tiere. Neudamm 1927. (Dort auch Angaben über Anwendung, Erfolge, Bewertung des Verfahrens; Literatur.)

2. Es ist am Tage und nachts bei Vollmond, Wind und Regen unwirksam. Günstig sind mondscheinfreie, warme, windstille Nächte.

3. Es lockt und tötet neben schädlichen auch nützliche Insekten.

4. Nicht alle Falter sind positiv heliotrop; es konnten wesentliche Unterschiede zwischen den einzelnen Lepidopteren-Familien und sogar Abhängigkeit des Fangergebnisses von den Tages- bzw. Nachtstunden festgestellt werden (Dewitz, Turner, Theobald).[1])

5. Von den gefangenen Tieren überwiegen oft bis zu 97% die Männchen, während die vor der Eiablage sehr flugträgen oder sogar fluguntüchtigen Weibchen zur gleichen Zeit ungestört ihre Eier ablegten und erst nach Beendigung der Eiablage oder überhaupt nicht gefangen wurden (Krutzsch, Criddle, Strickland, Theobald u. a.).[1]) Auch das Verhältnis der Zahl der gefangenen Männchen zu der Zahl der Weibchen soll von den Tagesstunden abhängig sein.

Wenn auch — für besonders geartete Fälle, z. B. gegen Mücken und Fliegen im Champignonzuchtraum[2]) oder gegen die Olivenmotte in Griechenland[4]), meist allerdings in Ermangelung besserer Bekämpfungsmaßnahmen — das Fanglampenverfahren gelegentlich noch genannt wird, so ist es doch für die Praxis zur Zeit bedeutungslos und durch die wirksamen modernen Bekämpfungsverfahren (Spritz- und Stäubemittel, Giftköder) ersetzt worden.

4. Ausnutzung des Bruttriebes

Die Ausnutzung des Bruttriebes finden wir in allen jenen Bekämpfungsmaßnahmen, die den Schädlingen künstliche oder natürliche Brutgelegenheiten darbieten, um zur rechten Zeit die Brut zu vernichten. So werden für die Sperlinge[5]) künstliche Nisthöhlen („tönerne Spatzenfallen", Abb. 29) aufgehängt, für die Ameisen[6]) in Gärten werden umgestülpte Blumentöpfe zur Ausführung von Nestern aufgestellt, für die Fritfliege, Rübenfliege, Rübenblattwanze[7]) und viele andere Schädlinge werden die betreffenden Wirtspflanzen in Fangstreifen angebaut, und es wird mit dem Umbruch und der Vernichtung dieser Streifen so lange gewartet, bis die Eiablage an den Fangpflanzen beendet ist. Zur Bekämpfung der Borkenkäfer[8]) im Forst haben sich Fangbäume bewährt: Im befallenen Revier werden vor der Schwärmzeit der Käfer einzelne

Abb. 29. Tönerne Sperlingsfalle. Nach M. Schwartz.

[1]) Literatur s. S. 317—318

[2]) Thomas, C. A., Observations on mushroom insects. Journ. of econ. Entom. **25**, 1932, 322—331.

[4]) Griechenland: Krankheiten und Schädlinge der Kulturpflanzen. Intern. Anzeiger für Pflanzenschutz **4**, 1930, 166—167.

[5]) Schwartz, M., Gegen die Sperlingsplage. Flugblatt Nr. 65 der Biologischen Reichsanstalt, Berlin-Dahlem; Baunacke, W,, Zur Sperlingsplage. Die kranke Pflanze **3**, 1926, 146—148, 164—169; Berlepsch, H. v., Die Sperlingsvernichtung. Deutsche Landw. Presse **51**, 1924, 209.

[6]) Kaiser, P., Vertilgungsmittel für Ameisen im Garten. Gartenflora **77**, 1928, 253; Ritter, L. W., Gegen das Beet durchwühlende Ameisen. Erfurter Führer **30**, 1929, 211.

[7]) Nitsche, G., Die Rübenwanze und ihre Bekämpfung. Mitt. f. d. Landwirtschaft **51**, 1936, 251; Mayer, K., Bekämpfung der Rübenwanze durch Fangstreifen. Ebenda **51**, 1936, 331—332.

[8]) Sedlaczek, W., Studien an Fangbäumen zur Bekämpfung der Borken- und Rüsselkäfer. Zentralbl. f. d. ges. Forstw. **48**, 1922, 185—207; Klimesch, J., Fangbäume — Fang-

stärkere Bäume gefällt und bleiben, vor zu schneller Austrocknung durch direkte Sonnenbestrahlung geschützt, im Bestand liegen. Ihre Fängigkeit sucht man oft durch Streifenschälung oder Beringelung (stärkerer Harzgeruch!) zu erhöhen. Bei größeren Fangbaummengen ist es ratsam, die Stämme gleich nach dem Fällen bis auf 10 cm Zopfstärke zu entästen. Die Fangbäume sind laufend auf Entwicklungsgang der Brut zu untersuchen. Ist die erste verpuppungsreife Larve beobachtet worden, muß mit dem Schälen der Bäume sofort begonnen werden. Ebenso ist Schälen und Entfernen des Schlagabraums und Entfernen aller kranken und befallenen Bäume erforderlich. Nach Trägardh und Butovitsch war der Erfolg 1932 in Schweden durchschlagend: „dort, wo Fangbäume geworfen wurden, ist kein einziger stehender Stamm angegriffen worden".

Der mit dem Bruttrieb verbundene Paarungstrieb wird in eigenartiger Weise durch den Vorschlag des Engländers Rodier, Melbourne,[1]) bekämpfungstechnisch ausgenutzt, der bei Ratten, Wildkaninchen, Sperlingen usw. in erster Linie nur den Abschuß der Weibchen vorsieht, damit eine möglichst große Überzahl von Männchen erreicht wird, die dann im Sommer die Weibchen ständig verfolgen und sie am Austragen der Jungen bzw. am Brutgeschäft stören. Die in Überzahl vorhandenen Männchen sollen bei Kaninchen auch Unfruchtbarkeit der Weibchen verursacht und die wenigen Jungen noch teilweise aufgefressen haben. Mit diesem als „Rodier-System" oder K.O.F.-Methode *(kill only females)* bezeichneten Verfahren will der Entdecker innerhalb von 20 Jahren in Australien ein Areal von 64000 Acres von Kaninchen gesäubert haben.[1]) Die Brauchbarkeit des Verfahrens wird vielfach bestritten.

5. Ausnutzung des Nahrungstriebes

Zur Ausnutzung des Nahrungstriebes zum Fang und zur Vernichtung von Schädlingen werden Pflanzen, die als Nährpflanzen in Frage kommen, angepflanzt oder Pflanzenteile zur Anlockung ausgelegt, oder aber es werden als Leckerbissen dienende Köder in besonderen Fang- und Vernichtungsgeräten ausgelegt. Bodeninsekten aller Art (Engerlinge, Drahtwürmer, Erdraupen), aber auch Asseln, Tausendfüßler, Schnecken, Kartoffelkäfer, Rübenblattwanzen usw. werden durch den Anbau von Salat, Hafer, Rüben, Mohn, Senf, Raps oder sonstige Nährpflanzen oder durch Auslegen von Kartoffel- und Mohrrübenstückchen, Kleepflanzen, Salat- und Kohlblätter usw. angelockt und durch laufende Kontrolle und Auflesen eingesammelt und vernichtet. Die in Gärten und Saatbeeten zum Fang einzeln ausgepflanzten Salatpflanzen werden, sobald sie welken, vorsichtig mit der Erde aus dem Boden herausgenommen und die angelockten Schädlinge entfernt. Auf dem Felde zur Bekämpfung von Nematoden, Rübenblattwanzen usw. als Fangstreifen und Fangflächen angebrachte Nährpflanzen, die in vielen Fällen auch für die Eiablage und die

schläge. Wiener Allg. Forst- u. Jagdzeitung **41**, 1923, Nr. 28 u. 31; Trägardh, I., und Butovitsch, V., Bericht über die Bekämpfungsaktion gegen Borkenkäfer nach den Sturmverheerungen 1931—1932. Meddelander fran Statens Skogsförsöksanstalt **28**, 1935, Nr. 1, 1—268; Eckstein, K., Die Technik des Forstschutzes gegen Tiere. 2. Aufl. Berlin 1915; Heß-Beck, Der Forstschutz. I. Bd.: Dingler, Schutz gegen Tiere. 1927.

[1]) Koller, R., Das Rattenbuch. Verl. Schaper, Hannover 1932, S. 56—59.

kommende Generation als Wirtspflanze dienen (vgl. S. 319), werden nach Zu- und Einwanderung der Schädlinge umgepflügt oder auch durch Hitze (Flammenwerfer) oder chemische Mittel vernichtet. Durch Auslegen von Kartoffelstückchen in 5—10 cm Bodentiefe konnte Hollrung[1]) auf einer Fläche von 6250 qm in 6 Lesen rund 123000 Stück Drahtwürmer sammeln. Das Verfahren ist trotz der damit verbundenen Arbeit der täglichen Kontrolle oft dem Auslegen vergifteter Köder vorzuziehen, da Giftköder von den Tieren häufig nicht gern angenommen oder gänzlich gemieden werden. Außer dem Kühnschen Fangpflanzenverfahren[2]) kann zur Bekämpfung der Rübennematoden auch der Verwendung bestimmter Reizstoffe (Extrakte der Nährpflanzen, Ameisensäure, Zitronensäure, Alanin usw.) in sehr verdünnten Lösungen in Zukunft besondere Bedeutung zukommen[3]), die in ähnlicher Weise wie die Nährpflanzen auf die in den Dauerzysten ruhenden Nematoden einen Reiz ausüben um sie zum Verlassen der Zysten anzuregen. Wird das Verfahren zu einer Zeit ausgeführt, in der keine befallsfähigen, jungen Wurzeln zur Verfügung stehen, so ist mit dem Absterben der Nematoden zu rechnen. Die als „Aktivierungsverfahren" bezeichnete Maßnahme hat noch keine praktische Bedeutung, da es mit den zur Zeit bekannten Reizstoffen noch nicht gelingt, alle Larven zum Schlüpfen zu bringen, da weiterhin die verschiedenen Heteroderenrassen sich reizphysiologisch nicht einheitlich verhalten und auch längere Zeit ohne geeignete Wirtspflanze im Boden leben können und da endlich die bisher bekannten Stoffe für den Feldbau wirtschaftlich nicht tragbar sind.

Gegen den großen braunen Rüsselkäfer *Hylobius abietis*[4]) hat sich das Auslegen von Fangrinden (saftige, 20—30 cm große, mit Steinen oder Grasplaggen beschwerte Rindenstücke, 60—120 Stück je ha, Abb. 30), Fangknüppeln (Abb. 31) oder Fangkloben (bis ca. 1 m lange, 8—10 cm starke, dünnrindige, frische Aststücke, 30—60 je ha), Fangreisig (armlange, etwa schenkelstarke Bündel aus frischem Kiefern- und Fichtenreisig) oder besonderer auf Massenfang eingerichteter und daher das tägliche Absammeln ersparender Rüsselkäfer-

---

[1]) Hollrung, s. S. 313.

[2]) Müller, H. C., und Molz, E., Weitere Versuche zur Bekämpfung der Rübennematode mittels des abgeänderten Fangpflanzenverfahrens. Landw. Jahrbücher **54**, 1920, 745—768; Godfrey, G. H., and Hoshino, H. M., The trap crop as a means of reducing root-knot nematode infestation. Phytopathology **24**, 1934, 635—647; Godfrey, S. H., and Hagen, H. R. A., A study of the root-knot nematode Trap Crop under Field Soil conditions. Phytopathology **24**, 1934, 648—658;

[3]) Baunacke, W., Untersuchungen zur Biologie und Bekämpfung der Rübennematoden *Heterodera Schachtii Schmidt*. Arb. a. d. Biol. Reichsanstalt **11**, 1922, 185—288, 5 Taf.; Rensch, B., Zwei quantitative reizphysiologische Untersuchungsmethoden für Rübennematoden. Ztschr. f. wiss. Zool. **123**, 1925, 488—497; Nebel, B., Ein Beitrag zur Physiologie des Rübennematoden *Heterodera Schachtii* vom Standpunkt der Bekämpfung. Kühn-Archiv **12**, 1926, 36—101; Goffart, H., Über die künstliche Reizbeeinflussung des Rübennematoden *(Heterodera Schachtii)*. Fortschritte der Landw. **6**, 1931, 579—583; Triffitt, M. J., Experiments with the root-excretions of grasses as a possible means of eliminating *Heterodera Schachtii* from unfested soil. Journ. Helminth **12**, 1934, 1—12. (Ref.: Ber. wiss. Biol. **29**, 747.)

[4]) Heß-Beck, Forstschutz. 1. Bd.: Dingler, M., Schutz gegen Tiere. Neudamm 1927; Eckstein, K., Die Technik des Forstschutzes gegen Tiere. Berlin 1915.

fallen (die durch eine nach Harz duftende Flüssigkeit angelockten Käfer fallen in einen meist mit Wasser gefüllten Sammelbehälter) bewährt. Alle diese Verfahren verursachen durch häufige Kontrolle und häufige Erneuerung mühsame und kostspielige Arbeit und erfassen doch immer nur einen Bruchteil der auf der Kultur vorhandenen Rüsselkäfer.

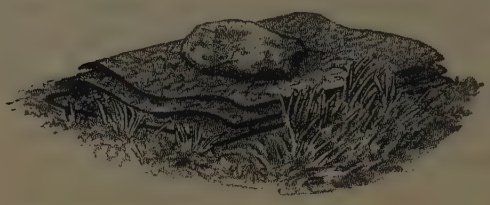


Abb. 30. Fangrinden. Nach K. Eckstein.

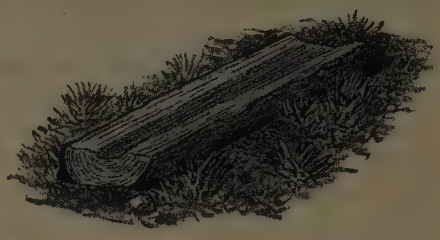


Abb. 31. Fangkloben. Nach K. Eckstein.

Gegen Insekten sind fernerhin Fanggläser (Sammelbehälter mit geeigneter, oft vor Regen geschützter Anflugmöglichkeit) angewandt worden, die mit anlockenden Flüssigkeiten (gährende Fruchtsäfte, Bier- und Weinreste, Geraniol, Eugenol, Weinessig, Allyl- und Isopropylalkohol, Honig) gefüllt waren. Meist richteten sie sich gegen fliegende Insekten (Apfelwickler, Traubenwickler, Eulenfalter, Käfer *(Japanese beetle)*, Mittelmeerfruchtfliege, Kirschfruchtfliege, Wespen usw.[1]). Im allgemeinen erfassen auch diese Fanggläser nur einen Teil der gerade flugtüchtigen, anlockbaren Insekten ohne Unterschied ihres Nutzens oder Schadens, es haften ihnen daher ähnliche Mängel an wie den Fanglaternen. Wenn somit ihr Wert als Bekämpfungsmittel auch fraglich ist, so haben sie doch ständig wachsende Bedeutung gewonnen für eine sachgemäße Bekämpfung, indem sie die Beobachtung der Flugzeit und Flugstärke der Schädlinge und die Ermittlung der richtigen Spritztermine ermöglichen.[2]) Als Köderbottiche kommen die verschiedenartigsten Behältnisse (z. B. 1—2 Liter-Einmachegläser mit weiter Öffnung, Konservenbüchsen usw.) aus Glas, Emaille, Aluminium usw. in Frage; Eisen wird meist vermieden, da es durch viele Köder angegriffen und unansehnlich wird und auch die Wirksamkeit der Köder herabsetzt. Bei der Traubenwicklerbekämpfung wird je 500—1000 Rebstöcke ein Fangglas (Abb. 32) aufgehängt; die Bekämpfung wird (z. B. in der Schweiz)[3]) für erforderlich gehalten, sobald sich in 5 Gläsern an einem Tage 10 Motten oder an 4 aufeinanderfolgenden Tagen zusammen 20 Motten gefangen haben. Das täglich vorzunehmende Auszählen der gefangenen Falter macht das Verfahren umständlich, doch kann

---

[1]) van Leeuwen, C. R., and Metzger, F. W., Traps for the Japanese Beetle. Circ. U. S. Dept. Agric. **130**, Washington 1930, 16 S. Metzger, F. W., Traps for the Japanese beetle and how to use them. U. S. Dept. Agr. Misc. Publ. 201. 1934, 11 S., 4 Abb.

[2]) Sprengel, L., Epidemiologische Forschungen über den Traubenwickler *Clysia ambiquella Hübn.* und ihre Auswertung für die praktische Bekämpfung. Ztschr. f. angew. Entom. **16**, 1930, Heft 3; Spuler, A., Codling Moth Traps. State Coll. Wash. Agric. Exper. Bull. **214**, 1927; Ripley, L. B., and Hepburn, G. A., Fruit-fly control. Farming in South Africa **4**, 1929, 345; Leuzinger, H., Die Fangglasmethode in der Bekämpfung des Heu- und Sauerwurmes im Kanton Wallis. Schweiz. Ztschr. f. Obst- u. Weinbau **36**, 1927, 166—169.

[3]) Schellenberg, A., Beobachtungen in der Bekämpfung von Heu- und Sauerwurm im Kanton Zürich. Schweiz. Ztschr. f. Obst- u. Gartenbau **42**, 1933, 143—146.

diese Arbeit von den Flurschützen, wie in der Pfalz, durchgeführt werden, wo auch die Fangzahlen in Listen auf den Gemeindehäusern offen ausliegen und durch einen Beobachtungsdienst die Spritztermine öffentlich bekanntgegeben werden.

Eine große Mannigfaltigkeit zeigen die gegen Nagetiere, größere Wirbeltiere und Vögel verwendeten, den Nahrungstrieb ausnutzenden Fallen und Fangvorrichtungen.[1]) Auf Grund ihrer Wirkungsweise können sie in folgende Gruppen eingeteilt werden:

Abb. 32. Mottenfangglas zur Feststellung des Mottenfluges für die Festsetzung der Spritztermine gegen Heu und Sauerwurm. Phot.: L. Niemeyer.

Grubenfallen: Im Boden ausgehobene Gruben („Grubenfallen") oder in den Boden eingelassene Gefäße („Topffallen") dienen zur Aufnahme der durch Nahrungsköder angelockten Tiere. Die Fangbehälter können zum Ertränken der Tiere mit Wasser gefüllt sein. Die Wasseroberfläche kann weiterhin durch eine schwimmende Häcksel- oder Korkschicht verdeckt sein; die zu dem in der Mitte angebrachten Köder strebenden Tiere brechen durch die Häcksel- und Köderschicht ein. Vorbedingung ist, daß die Wände der Behälter ein Auskriechen der einmal gefangenen Ratten verhindern. In England werden diese dem Massenfang dienenden Grubenfallen oft durch Einlegen eines auf seine Schmalseite gestellten Ziegelsteines, der eben aus dem Wasser herausreicht, zur „Mördergrube". Um den einzig trockenen Platz auf dem Stein entbrennt bald ein mörderischer Kampf der gefangenen Ratten, deren Gequietsche weitere Ratten anlockt. Ein Kampf um Leben und Tod beginnt und der Kannibalismus der Tiere sorgt für restlose Abtötung der gefangenen Tiere. In den Kolonien schützen die Eingeborenen ihre Anbauflächen durch oberflächlich mit Reisig abgedeckte Grubenfallen, in deren Boden nach Art der „Wolfsgruben" nach oben angespitzte Pfähle eingesetzt sind.

Kippfallen: Den vorigen, mit einer den Durchbruch gestattenden Schutzschicht versehenen Grubenfallen ähnlich sind die Kippfallen, die kippbar eingesetzte Falltüren, Fallklappen oder Laufbretter („Wippen") haben (Abb. 35—37). Bei den meisten Fallen ist die Wippe ein Laufbrett, über welches das Tier laufen muß, um zum Köder zu gelangen. Das Tier überschreitet dabei den Drehpunkt der Wippe, die durch die Schwere des Tieres aus der Ruhelage „gekippt" wird und das Tier in einen unterstehenden, meist mit Wasser

[1]) Reichsgesundheitsamt, Die Bekämpfung der Ratten und Hausmäuse. J. Springer, Berlin 1930; Saling, Th., Rattenbüchlein. Verl. E. Deleiter, Dresden; Schander, R., und Götze, G., Über Ratten und Rattenbekämpfung. Zentralbl. f. Bakteriol. II. Abt., **81**, 1930, 260—284, 335—367, 481—501; Koller, R., Das Rattenbuch. Verl. M. & H. Schaper, Hannover 1932, 160 S., 10 Abb.; Grell, E., & Co., Fallenfabrik, Haynau in Schlesien, Hauptkatalog Nr. 67 mit vielen Abbildungen und Beschreibungen; Ryck, M. de, La chasse chez les „*Lolia Ngolu*." Bull. Agric. du Congo belge **23**, 1932, 232—257 (Eingeborenenfallen, auch Abbildungen); Karasek-Eichhorn, Beiträge zur Kenntnis der Waschambaa. Baeßler Archiv **3**, Heft 2/3 (Eingeborenenfallen, mit Abbildungen).

gefüllten Kasten gleiten läßt. Nach erfolgter Entlastung kehrt die Wippe wieder in ihre Ruhelage und damit in ihre Fanglage zurück; die Kippfallen sind daher zum Massenfang geeignet. Häufig sind zur besseren Anlockung die Laufgänge verdeckt. Bewährt hat sich gegen Wühlmaus, Ratten und Mäuse die Zürnersche Lockmausfalle der Gebr. Zürner, Markleuthen im Fichtelgebirge (Abb. 37). Nach ähnlichem Prinzip sind die automatischen Mäuseturmfallen (Abb. 61) gebaut. Zum Sperlingsmassenfang hat sich die Schwingsche Sperlingsfalle (Abb. 57) der Firma Ewald Schwing, Duisburg-Wanheimerort, gut bewährt, bei welcher eine kippbar aufgehängte Futterschale den Fang der Sperlinge ermöglicht. Nach Philipp[1]) und Mansfeld[2]) ließen sich in einigen Monaten über 1000 Sperlinge fangen.

Stich- und Zangenfallen: Als Stich- und Zangenfallen (Abb. 44—45) lassen sich alle Fangvorrichtungen bezeichnen, welche mit Hilfe von Federn gespannt und in die Gänge der Nager eingesetzt werden. Das Auslösen der Fallen erfolgt durch das den Gang passierende Tier bzw. durch Berühren des in die Falle eingesetzten Köders. Durch das Auslösen der Feder wird das Tier durch Zinken oder durch die Zangenarme getötet. Als Zangenfalle hat sich die Attenkofersche Wühlmausfalle (Abb. 45) gegen Wühlmäuse bewährt.[3]) Weitere Zangenfallen sind in der Abb. 44 dargestellt.

Schlagfallen: Zu den Schlagfallen gehören Fangvorrichtungen, bei denen zwei starke rechtwinklige oder halbkreisförmige Eisenbügel unter Spannung einer Feder auseinandergeklappt werden; berührt das Tier den Köder, so wird die Feder ausgelöst und die beiden Bügel schlagen, das Tier zwischen sich zusammendrückend, zusammen. Diese Schlagfallen (Abb. 53 u. 54) werden in allen Größen als „Tellereisen", „Schwanenhals", „Schlageisen" usw. gegen Nagetiere, schädliches Raubzeug (Wiesel, Iltis, Marder, Bisamratte, Fuchs) und selbst gegen größte Raubtiere (Leoparden und andere große Wildkatzen) angewandt. Werden die Tiere nur am Schwanze oder am Fuß eingeklemmt, so gelingt es ihnen meist, sich durch Abnagen zu befreien. Ein Mitschleppen der Fallen muß durch entsprechend starke Ketten verhindert werden. Die Fallen werden durch Bestreuen mit Sand usw. so verdeckt, daß nur der Köder frei liegt. In Deutschland wurde zum Fangen von Füchsen, Wildkaninchen usw. das Tellereisen viel benutzt, seine Verwendung ist in Deutschland, da es auch Nutzwild gefährdet, außerhalb befriedeter Grundflächen durch das Reichsjagdgesetz vom 3. Juli 1934 und seine Ausführungsbestimmungen verboten.

Ähnlich in der Wirkung sind die leichteren, gegen Mäuse wirksamen, größere Nutztiere nicht mehr gefährdenden Drahtbügelfallen (Abb. 38 u. 39), die als leichte, billige Fallen z. B. in Deutschland als „Luchs-" und „Blitz-Falle", in England als „Snap trap", „Break back" oder „Spring trap" im Handel sind. Grundsätzlich ist bei der Drahtbügelfalle ein meist rechtwinkliger Drahtbügel an einer Grundfläche drehbar angebracht, so daß er durch eine Feder gegen die Grundfläche gedreht wird. Durch die Nase eines Sperrhebels erfolgt die Spannung der Falle, beim Berühren des Köders wird durch Hebelwirkung die „Rast" ausgelöst und der Bügel zum Zuschlagen gebracht.

Zu den Schlagfallen gehören endlich noch die sog. Steinfallen (Abb. 48—51), bei denen mit Steinen beschwerte Bretter, auf deren Unterseite noch Nagelspitzen sein können, im spitzen Winkel zum Erdboden durch Stützen so aufgestellt werden, daß bei der leichtesten Berührung des unter dem Brett angebrachten Köders das Brett sofort herunterfällt und das Tier erschlägt. Diese Schlagfallen können behelfsmäßig leicht aufgestellt werden (Abb. 48) und werden daher auch in den Kolonien von den Eingeborenen (Abb. 49—51) gern verwendet. In Abb. 48—51 sind solche selbsthergestellten, in Abb. 33 eine fabrikmäßig bezogene Schlagfalle dargestellt. Im größten Ausmaß ausgeführte Fallen, bei welchen ein mit Schnur gehaltener, mit schwerem Eisenstift versehener, schwerer Holzklotz oder

---

[1]) Philipp, W., Ist der Sperling ein Schädling? Die kranke Pflanze **12**, 1935, 172—175.

[2]) Mansfeld, K., Eine wirksame Sperlingsbekämpfung. Nachrichtenblatt für den Deutschen Pflanzenschutzdienst **15**, 1935, 45—47.

[3]) Sachtleben, G., Die Attenkofersche Wühlmausfalle und ihre Anwendung. Nachrichtenblatt für den Deutschen Pflanzenschutzdienst **9**, 1929, Nr. 12, 101—102; Hobbje-Halle, S., Praktische Fallen. Die Gartenwelt **36**, 1932, 267.

Abb. 33—41. 33. Steinfalle (Würgefalle). 34. Kastenfalle. 35. Topffalle mit Kippvorrichtung („Wippe"). 36. Topffalle mit Kippvorrichtung (der verdeckte Laufgang ist abgenommen). 37. Zürnersche Mausefalle (nach Hollrung). 38. Drahtbügelfallen („Blitz", „Luchs". „Terror"). 39. Drahtbügelfalle „Luchs" gespannt und ungespannt. 40. Röhrenfalle (Maulwurfsfalle). 41. Kastenfalle aus Draht („Mausefalle"). (33—36 u. 40. Herst. E. Grell, Haynau Schlesien).

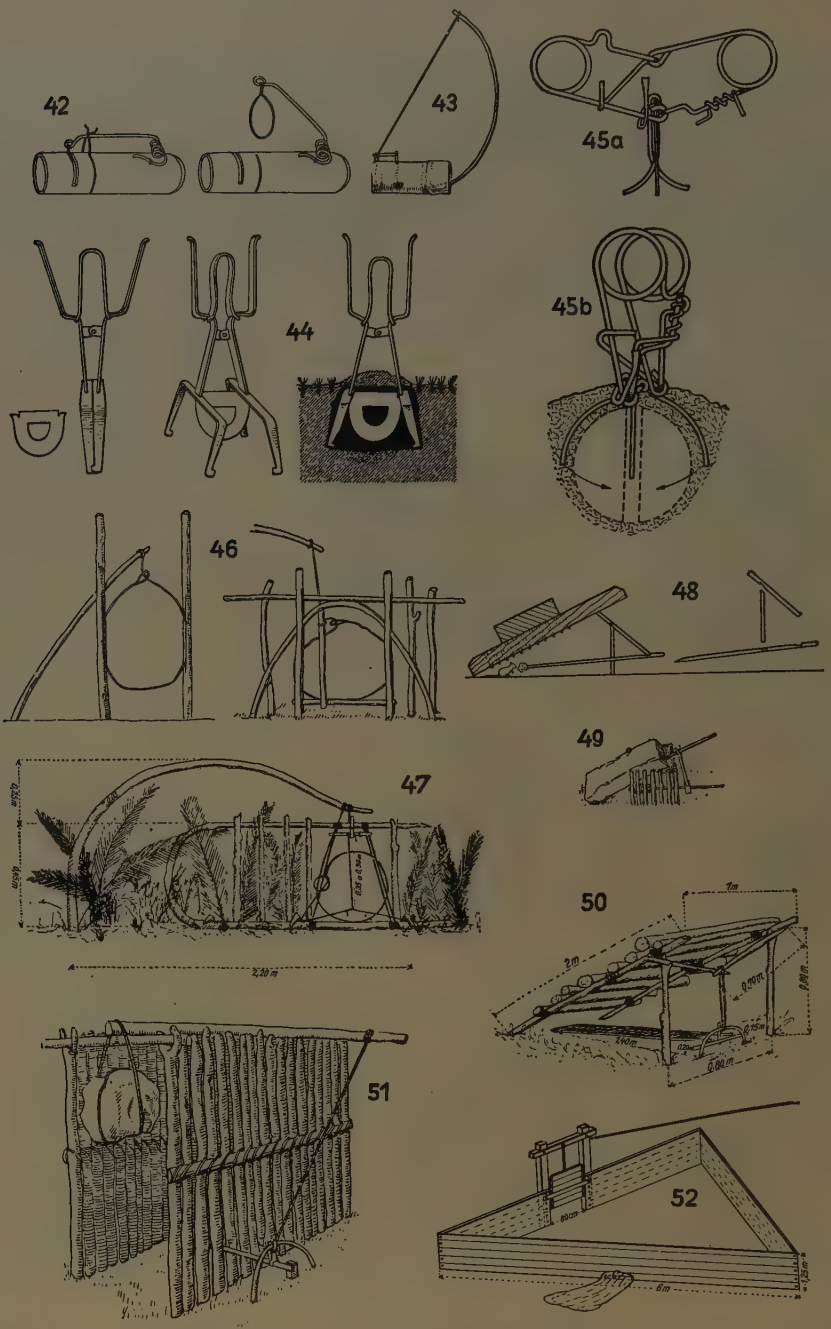


Abb. 42—52. 42. Röhrenfalle (Feldmausfalle). Nach H. Sachtleben. 43. Röhrenfalle von Eingeborenen im Kongogebiet. Nach M. de Ryck. 44. Zangenfalle (gegen Wühlmäuse). Nach K. Eckstein. 45. Attenkofersche Wühlmausfalle. a) Nicht gespannt. b) Gespannt. Nach E. Meyer. 46. Schlingenfalle von Eingeborenen in Deutsch-Ostafrika. Nach Karasek-Eichhorn. 47. Schlingenfalle von Eingeborenen im Kongogebiet. Nach M. de Ryck. 48. Steinfalle („Studentenfalle"). Nach R. G. A. 49. Steinfalle der Eingeborenen in Deutsch-Ostafrika. Nach Karasek-Eichhorn. 50. Steinfalle der Eingeborenen im Kongogebiet. Nach M. de Ryck. 51. Steinfalle für Großwild der Eingeborenen im Kongogebiet. Nach M. de Ryck. 52. Massenrattenfalle („Malmöer Falle"). Nach Koller.

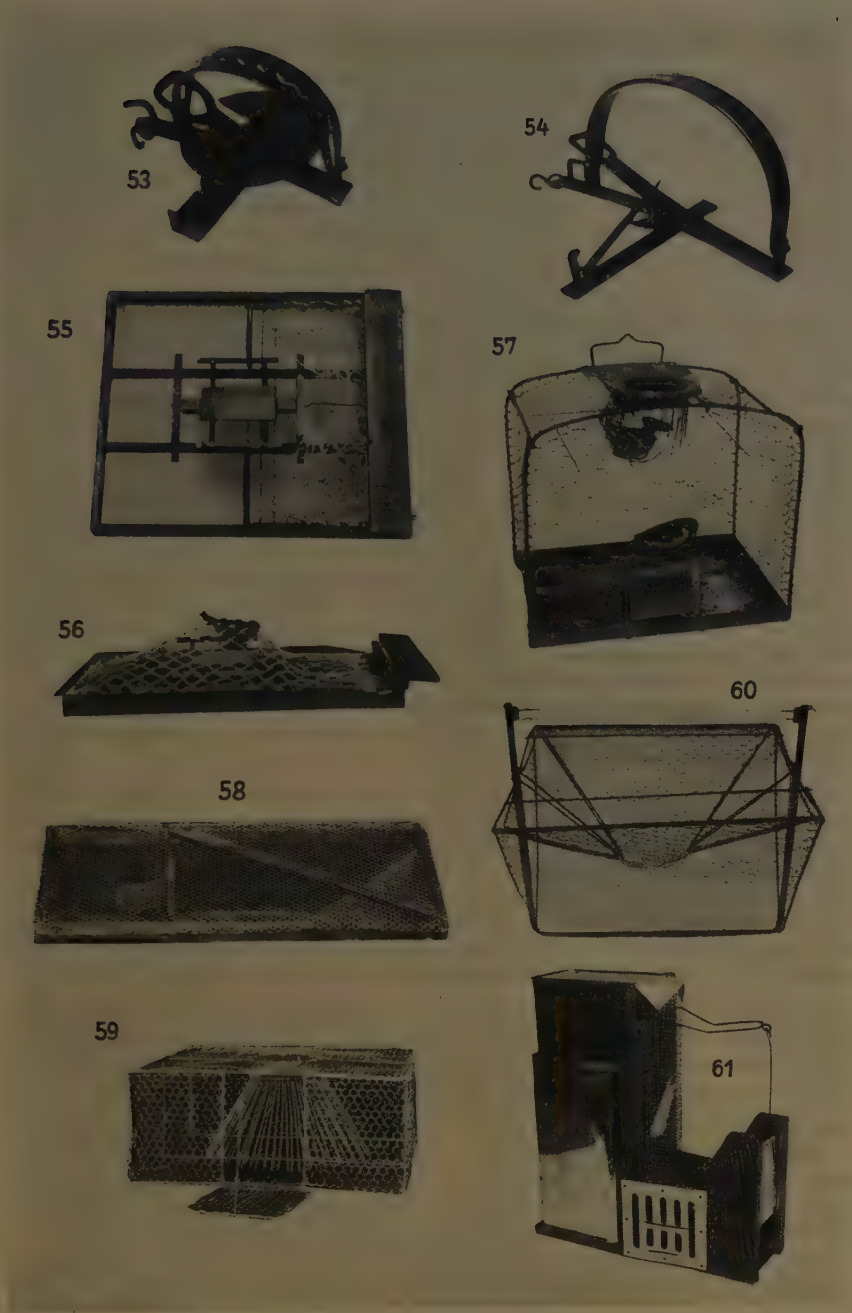


Abb. 53—61. 53. Tellereisen. 54. Schlageisen (Abzugseisen). 55. Netzfalle („Vogelschlagnetz") gespannt. 56. Dasselbe, zugeschlagen. 57. Schwingsche Sperlingsfalle. 58. Reusenfalle (automatische Ratten- und Sperlingsfalle). 59. Reusenfalle (automatische Sperlingsfalle). 60. Roithsche Bisamrattenfalle. 61. Automatische Ratten- und Mäuseturmfalle. (Abb. 53—56, 58—59 u. 61. Herst. E. Grell, Haynau. 57. E. Schwing, Duisburg-Wanheimerort. 60. M. Grünzweig, Landshut/Bayern).

ein Stein nach Auslösung herabsaust (Abb. 51), werden von Eingeborenen gegen das in ihre Kulturen einbrechende Großwild (Elefanten, Rhinozeros usw.) angewendet.

Röhrenfallen: Röhrenfallen werden in die Gänge der Mäuse eingesetzt (Abb. 42 u. 43). An einem stärkeren, federnden Bügel hängt eine Drahtschlinge, die durch einen den Bügel herunterdrückenden Faden in der Röhre gehalten wird. Will die Maus zu dem Köder gelangen, so muß sie zuerst diesen Haltefaden durchbeißen, worauf die Feder emporschnellt und die Maus durch die Drahtschlinge erdrosselt wird. Andere Röhrenfallen bestehen aus einem einfachen Blechrohr, das beiderseits durch Klappen verschlossen ist (Abb. 40), die den Eintritt, jedoch nicht den Austritt gestatten und daher zum Lebendfang führen. Ein Köder ist bei diesen letzteren ebenfalls in die Gänge einzusetzenden Fallen nicht erforderlich.

Kastenfallen: Die in verschiedenen Größen zum Fang von Ratten, Katzen, Wiesel, Iltis usw. verwendeten, meist aus einem tunnelartigen Holzkasten (Abb. 34), selten aus einem Drahtgeflechtkasten bestehenden Kastenfallen sind von zwei Seiten zugängig; bei Berühren des innerhalb der Fallen auf einem Tellerapparat liegenden Köders werden durch Hebelwirkung entweder senkrecht stehende Falltüren oder schräg nach innen gestellte Fallklappen zum Herunterfallen gebracht und damit die Falle geschlossen. Einfacher noch ist die Fangvorrichtung an den zum Hausmausfang gebräuchlichen, aus Drahtgeflecht bestehenden Mäusefallen (Abb. 41), bei welchen die nach außen aufklappbare Tür in ihrer bügelartigen Verlängerung durch einen ins Falleninnere ragenden und dort den Köder tragenden Draht gehalten wird.

Zu den Kastenfallen gehören auch jene zum Großfang von Ratten eingerichteten Massenrattenfallen (Abb. 52), bei denen drei blechbeschlagene Bretter so zusammengestellt werden, daß sie einen dreieckigen Fangraum bilden. An einer der drei Seiten ist eine durch Leinenführung von außen zu schließende Falltür, dieser gegenüber eine Öffnung mit einem anhängenden Sack. Sind genügend Ratten durch Köder in den Innenraum gelockt, so wird die Falltür polternd geschlossen; die Ratten flüchten in den Sack, wo sie leicht erschlagen werden können. Mit dieser in England als „Malmöer Falle" bezeichneten Massenrattenfalle sind große Fangergebnisse erzielt worden.

Reusenfallen: Als Reusenfallen sind die vielen, meist aus Drahtgeflecht, seltener aus Weidengeflecht („Fangkörbe") bestehenden, runden oder rechteckigen Fangapparate (Abb. 57—60) im Gebrauch, bei denen die aus nach innen gebogenen Drahtspitzen bestehenden Zugänge ständig offen sind, den Zugang zur Falle also jederzeit gestatten, jedoch den Austritt hindern. Oft haben die Fallen — zur Anlockung und Gewöhnung — einen mit etwas Köder beschickten Vorraum, von welchem der fischreusenähnliche Zugang zu dem stärker beköderten Fangraum führt. Die Abtötung der gefangenen Tiere erfolgt durch Versenken der oft Massenfang ermöglichenden Reusenfallen in Wasser.

Netzfallen: Bei den in erster Linie zum Vogelfang (Sperlinge, Krähen, Elstern) benutzten Netzfallen (Abb. 55 u. 56) wird ein an einem unter Federdruck stehenden Bügel befestigtes Netz nach Auslösen der Falle (durch Köderberührung) über den Schädling geworfen, oder es schlagen Fanghauben über dem Schädling zusammen.

Schlingenfallen: Schlingen werden außer in geschlossenen Fangvorrichtungen (z. B. Röhrenfallen) auch frei verwendet, indem sie im Freien den Zugang zu einem ausgelegten Köder oder auch nur den täglichen Wechsel eines Tieres sperren. Schlingen sind die einfachsten und daher vornehmlich auch in Kolonien von den Eingeborenen[1]) in verschiedenster Weise benutzten Fangvorrichtungen (Abb. 46 u. 47), bei welchen in vielen Fällen die federnde Wirkung leicht biegsamer Bäume ausgenutzt wird (Abb. 43, 46 u. 47).

Leimfallen: Als Rattenleimfallen („Ratlimtrap" oder „Varnish-Trap") wird in England eine eigenartige Methode empfohlen, bei welcher Papierkartonstreifen in der Mitte mit

---

[1]) Gute Beschreibungen und Abbildungen von Eingeborenenfallen bringen M. de Ryck und Karasek-Eichhorn (s. S. 311 und 326).

einem Köder versehen und am Rande herum dick mit Leim bestrichen werden. Die Ratten sollen (?) sich auf dem Leim in großen Mengen fangen lassen oder aber durch Verschmieren der Nasen- und Maulöffnung eingehen.[1])

Allgemein kann zu den Fallen gesagt werden, daß sie die älteste, billigste und verbreitetste Art der technischen Bekämpfungsmaßnahmen sind, daß zu ihrer erfolgreichen Verwendung jedoch genaue Kenntnisse über die Lebensweise der Tiere, Geschicklichkeit in der Auswahl der Falle, des Köders und der Aufstellung und Tarnung der Fallen, Geduld und Findigkeit gehören. Viele der Fallen erfordern tägliche Kontrolle und Neueinstellung, selbst die automatisch arbeitenden Fallen bedürfen des öfteren Nachsehens. Meist ist auch bei den Schlagfallen eine Übertunnelung erwünscht. Muß die Verwendung von Giftködern schlagartig einsetzen, so ist die Verwendung der Fallen ein Dauerkampf, der nur bei der notwendigen Ausdauer Erfolg verspricht. Der Köder, der häufiger gewechselt werden soll, besteht zweckmäßig aus stärker riechenden Leckerbissen (Gebratenes, Geräuchertes, Fisch, Knoblauchwurst, Anis- und Fenchelölbeigabe usw.). Sonst ist jedoch meist eine besondere Verwitterung nicht notwendig, wenn nicht abschreckende Geruchsstoffe mit der Falle in Berührung gekommen sind. Bei allen Schlagfallen ist auf die mit ihrer Aufstellung verbundene Gefahr für Kinder und Nutztiere zu achten.

Als originelle Fangmethode seien zum Schluß noch die zum Krähenfang empfohlenen Leimtüten[2]) erwähnt, Papiertüten, in denen ein Fleischbissen steckt und deren oberer Rand mit Vogelleim bestrichen ist. Die Tüten werden in den Schnee gesteckt. Die Krähen wollen den Fleischbissen erfassen und stülpen sich dabei die Tüte über den Kopf. Die dadurch am Sehen gehinderten Vögel können leicht gefangen werden.

e) Anwendung von Wärme und Kälte

Die Wärme findet als trockene Wärme (Hitze) und als feuchte Wärme (heißer Wasserdampf, heißes Wasser) im Pflanzenschutz in mannigfacher Form Verwendung. Soweit die Anwendung zur Entseuchung von Sämereien, Zwiebeln, Knollen und sonstigem Pflanzgut erfolgt, ist sie bereits auf S. 225—227 u. 239—240, soweit sie zur Entseuchung des Bodens und zur Bekämpfung von Bodenschädlingen durchgeführt wird, auf S. 139—151, und soweit sie zur Verhütung von Frostschäden angewendet wird, auf S. 304 behandelt.

Nur wenige Beispiele seien noch angeführt, die auch die Anwendungsmöglichkeit der Wärme zur Bekämpfung der an den Pflanzen lebenden Schädlinge zeigen.

In der einfachsten Form ist trockene Wärme (Hitze) mittels Raupenfackeln in früheren Jahrzehnten häufig gegen Spiegelraupen und Raupennester angewendet worden. Die Methode wird heute kaum noch ausgeübt, da die Raupenfackeln die Bäume leicht schädigen, die Schädlinge aber bei weitem nicht so weitgehend erfassen wie die heute angewandten Spritzverfahren und auch viele Schädlinge durch Abspinnen oder Sichfallen-

[1]) Koller, R., s. S. 320.

[2]) Baunacke, W., Die Mittel zur Vertilgung der Krähen und anderer Rabenvögel. Merkbl. 7 der Sächs. Pflanzenschutzges. 1929 (Beilage zur Ztschr. „Die kranke Pflanze" 1929).

lassen dem Flammentod entgehen. Erzeugt von der Lötlampe kann die Hitze gelegentlich zur Vernichtung von Wespennestern, unter Umständen auch gegen die an Wänden und in Ritzen von Lagerräumen sitzenden Vorratsschädlinge Verwendung finden.

Größer ist ihre Benutzung, wenn mittels Flammenwerfern[1]) bei Massenauftreten Schnecken, Unkräuter und Heuschreckenschwärme[2]) vernichtet werden sollen. Insbesondere für den letzteren Verwendungszweck kommt den Flammenwerfern in Afrika von Jahr zu Jahr immer größere Bedeutung zu.[3]) Auch die in Fanggräben sich sammelnden Rüsselkäfer sind verschiedentlich mit Flammenwerfern vernichtet worden.

Auch heißes Wasser ist versuchsweise als Spritzmittel (z. B. zur Bekämpfung des Springwurmes an Reben) im zeitigen Frühjahr verwendet worden, doch kommt den Versuchen nur theoretisches Interesse zu, da die Beschaffung und Warmhaltung der für eine Freilandbekämpfung notwendigen Warmwassermassen meist unüberwindliche Schwierigkeiten machen.

Heißluft verspricht noch, falls die örtlichen Verhältnisse es zulassen, ein brauchbares Mittel gegen Lagerschädlinge zu werden, ist doch das von der Deutschen Bautentrocknungs-Gesellschaft, Hannover, ausgearbeitete „Deuba-Heißluftverfahren" bereits wiederholt erfolgreich zur Hausbockkäferbekämpfung angewandt worden.[4])

Einen Entzug allzu starker Sonnenwärme erreicht man durch Anbringen von Schattendecken, Berieselungen, Kalken der Gewächshausdächer oder durch Anpflanzen von Schattenbäumen (z. B. bei Kaffeekulturen).

Tiefe Temperaturgrade (Kälte) wendet man bei jeder Kühllagerung von Saatgut, Obst und sonstigen Vorräten an. Anzuchtkästen läßt man im Winter ausfrieren, um dadurch etwaige Schädlinge (Blattwanzen, Thrips, Spinnmilben) zu vernichten.

f) Anwendung von Elektrizität, Magnetismus und Strahlen

Den elektrischen Strom hat man verschiedentlich zu Pflanzenschutzzwecken benutzen wollen. Über Versuche zu seiner Verwendung als Bodenentseuchungsmittel wurde auf S. 138, als pilztötendes Getreidebeizmittel auf S. 227—228 berichtet.

Es lag nahe, elektrisch geladene Drähte zum Insektenfang zu verwenden. In einfachster Weise bestanden diese Vorrichtungen aus einem Gitterwerk mit verschiedenem elektrischem Potential geladener Drähte, die entweder eine Fangvorrichtung (Lichtfalle, Köderfalle

---

[1]) Basinger, A. J., The eradication campaign against the white snack *(Helix pisana)* at La Jolla, California. Monthly Bull. of Dept. of Agric. California **16**, 1927, 51; Schmidt, Eugen, Apparat zur Unkrautvernichtung. Die Gartenwelt **33**, 1929, 206; Zappe, M. P., Corn borer clean-up operations on the 1927 infestations. Connecticut Agric. Exper. Stat. Bull. **305**.

[2]) Bücher, H., Die Heuschreckenplage und ihre Bekämpfung. Monogr. zur angew. Entom. Beihefte zur Ztschr. f. angew. Entomologie Nr. 3, 1918.

[3]) Tripolitanien: Heuschreckeninvasion und Heuschreckenbekämpfung. Intern. Anz. f. Pflanzenschutz **4**, 1930, 117—120.

[4]) Schuffenhauer, Die Bekämpfung des Hausbockes durch Heißluft im neuen Kriminalgericht in Berlin. Zentralbl. der Bauverwaltung **54**, 1934, Heft 12.

oder Lichtköderfalle) umgaben[1]) oder als Sperrgitter Gewächshausfenster[2]) oder sonstige Zugänge gegen fliegende Insekten (in Wohnungsfenster eingesetzte Moskitonetze) absperren sollten. Die Fangdrähte müßten so eng nebeneinanderliegen, daß jedes angelockte Insekt durch Berührung den Stromkreis schließt und abgetötet wird. Eine praktische Bedeutung ist diesen Fangvorrichtungen — trotz der besonders in der Tagespresse erschienenen alarmierenden Nachrichten — nicht zugekommen. Auch bei Verwendung von Staubsaugern oder von großen, im Freiland aufgestellten Inhalatoren hat man die durch den Luftstrom eingesogenen Insekten durch elektrisch geladene Spannungsgitter abtöten wollen.[3])

Es lag weiter nahe, noch die durch hochfrequente elektrische Ströme erzeugten kurzwelligen, ultravioletten Strahlen der Schädlingsbekämpfung nutzbar zu machen. Auch hier finden wir den Vorschlag, durch Strahlenfelder Fensteröffnungen vor Einflug von Insekten zu sperren oder sogar Bäume und Sträucher durch Anbringen von Hochfrequenzfeldern von tierischen Schädlingen zu befreien.[4]) Die Vorschläge haben bereits weitgehend in der Tagespresse, die von „Todesstrahlen" und „Todeskammern" zu berichten wußte, Berücksichtigung gefunden; eine praktische Bedeutung kommt ihnen bisher nicht zu. Ernster zu nehmen sind jedoch Vorschläge und auch in der Praxis (USA.) bereits eingeführte Verfahren, bei welchen ultraviolette Strahlen zur Entseuchung von Vorräten aller Art, insbesondere von Tabak, Saatgut usw. verwendet werden.

Die an sich kostspieligen Apparate mit 20 Kilowatt erzeugen zwischen zwei parallelen Kondensatorplatten Ultra-Kurzwellen meist von 6—7 m Wellenlänge und 42 Millionen Schwingungen in der Sekunde. Auf einem Laufband wird das befallene Saatgut durch dieses elektrische Strahlenfeld geführt, so daß es ungefähr 6 Sekunden der Bestrahlung ausgesetzt ist. Eine mechanische Schüttelvorrichtung sorgt für ein Durcheinanderschütteln und damit für eine gleichmäßige Bestrahlung aller Körner.

Die Bestrahlung soll genügen, um auch die im Saatgut befindlichen Eier und Larven abzutöten. Durch die Bestrahlung wird im Saatgut und auch, wie man annimmt, in den Geweben der Schädlinge selbst eine Temperaturerhöhung auf 55—60° erzeugt, die schon zur Abtötung der meisten Schädlinge ausreicht[5]), doch ist J. H. Davis, Chefingenieur der „Electric Traction of the Baltimore and Ohio Railroad", der seit etwa 1930 an dem Verfahren arbeitet, geneigt,

---

[1]) Baunacke, W., Schädlingsbekämpfung durch Elektrizität. Dtsch. Landw. Presse **48**, 1921, 763; Manschke, R., Elektrische Schädlingsbekämpfung. Die kranke Pflanze **11**, 1934, 92—93.

[2]) Anonymus, Elektrische Schädlingsbekämpfung im Gartenbau. Gärtner-Börse **15**, 1933, 135.

[3]) D.R.P. 526132 vom 13. Mai 1931.

[4]) Elektrizität zur Bekämpfung von Obstbaumschädlingen. Techn. Blätter, Wochenschrift zur Deutschen Bergwerkszeitung 1931, 166.

[5]) Headlee, T. I., and Burdette, R. C., Some facts relative to the effect of high frequency radio waves on insect activity. Journ. N. Y. Entom. Soc. Col. **37**, 1929, 59—66; Ders., The differential between the effect of radio waves on insect and on plants. Journ. Econ. Ent. **24**, 1931, 427—437; Ders., The effect of radio waves on internal temperatures of certain insects. Journ. Econ. Ent. **26**, 1933, Nr. 2, 313—319; Ders., Some observations on the effect of radio waves on insects and plant hosts. N. Jersey Stat. Bull. **568**, 1934, 16 S., 1 Abb.; Gourdon, G., La capture et la destruction des insects par rayons ultra-violets. C. R. Congr. int. Appar. util. Lutte contre les ennemis des cultures Lyon 1929. Paris 1930, S. 127—133, 209—213, 8 Abb.

anzunehmen, daß auch die Kurzwellen an sich tödlich wirken.[1]) Im allgemeinen jedoch schreibt man dem durch die außerordentlich starke Durchdringungsfähigkeit der Strahlen begünstigten großen Wärmeeffekt die Hauptwirkung der Ultrakurzwellenbestrahlung zu. Wenn auch die zur Erzeugung der elektrischen Energie notwendigen Unkosten gering sind, so sind die Apparate teuer; kostet doch ein täglich 5000 bushels (1 bushel = etwa 25 kg) Getreide reinigender Apparat ungefähr 34000 Dollar; als von praktischem Wert wird die Methode in USA. erst dann erachtet sein, wenn die tägliche Arbeitsleistung einer Maschine 50—100000 bushels beträgt.

Auch durch kurze Bestrahlungen an Mehltau erkrankter Pflanzen mittels einer Quarz-Quecksilberdampflampe[2]) hat man in Versuchen eine günstige Wirkung ultravioletter Strahlen erhalten können. In Frankreich sind Versuche mit hochfrequenten Strömen (Wellenlänge 2 m, 150 Millionen Schwingungen in der Sekunde) an tumorbefallenen Pflanzen mit angeblich gutem Erfolg angewandt worden, auch glaubte man, radioaktiven „Erdstrahlen" eine wachstumsfördernde Wirkung zuschreiben zu können.[3]) Stapp und Bortels wiesen durch Versuche nach[4]), daß die durch *Pseudomonas tumefaciens* hervorgerufenen Pflanzentumoren weder durch Behandlung mit Röntgenstrahlen noch durch Umlegen einer Kupferspirale (zum Auffangen und Zuleiten der atmosphärischen Strahlen) geheilt werden. Hasché und Leunig sprechen den Ultrakurzwellen bis herab zu 3,5 m Wellenlänge eine bakterizide Wirkung überhaupt ab.[5])

Die Verwendung magnetischer Kraftfelder beim elektromagnetischen Saatgutreinigungsverfahren ist bereits auf S. 308 berücksichtigt.

---

[1]) Davis, J. H., Radio waves kill insect pests. Scient. American **148**, 1933, 272—273; Ders., Kurzwellen für Schädlingsbekämpfung. Die Umschau **37**, 1933, 744—745.

[2]) Hey, G. L., and Carter, I. E., The effect of ultra-violet light radiations on the vegetative growth of wheat seedlings and their infection by Erysiphe graminis. Phytopathology **21**, 1931, 695.

[3]) Hahn, Luftaktivität, Erdstrahlen und Pflanzenwachstum. Die Umschau **37**, 1933, 724—726; Wartenberg, H., Wünschelrute. Erdstrahlen und Pflanzenkrankheiten, Nachrichtenbl. f. d. Dtsch. Pflanzenschutzdienst **17**, 1937, Nr. **11** u. 12.

[4]) Stapp, C., und Bortels, H., Der Pflanzenkrebs und sein Erreger *Pseudomonas tumefaciens*. III. Mitt. Zur Frage der Bekämpfung. Zentralbl. f. Bakteriol. II. Abt. **88**, 1933, 313—319; Dies., Der bakterielle Pflanzenkrebs und ungeeignete Verfahren zu seiner Bekämpfung. Die Umschau **37**, 1933, 978—980.

[5]) Hasché, E., und Leunig, L., Über die Wirkung von Ultrakurzwellen auf Bakterien. Deutsche medizin. Wochenschrift **61**, 1935, 1193—1195.

B. Chemische Bekämpfungsmaßnahmen

Von Oberregierungsrat Dr. W. Trappmann, Oberregierungsrat Dr. G. Hilgendorff, Regierungsrat Dr. A. Winkelmann, Dr. W. Fischer und Dr. W. Tomaszewski, Berlin-Dahlem [1])

a) Chemische Pflanzenschutzmittel

Einleitung. — **I. Anorganische Grundstoffe.** 1. Cu-, Hg-, Pb-, Tl-Verbindungen. 2. Na-, K-, NH_4-, Ca-, Ba-, Mg-, Al-, Zn-, Mn-, Fe-, Cr-, Ce-Verbindungen ohne besonders giftige Anionen. 3. Arsenverbindungen. 4. Schwefel und Sulfide (einschließlich CS_2). 5. Phosphor und Phosphide. 6. Fluorverbindungen. 7. Chlorate, Chlorite und Hypochlorite. 8. Säuren und Peroxyde. — **II. Organische Grundstoffe.** 1. Gasförmige organische Verbindungen. 2. Organische Chlor- und Chlor-nitro-Verbindungen. 3. Phenole, Chlor- und Nitro-Phenole. 4. Kohlenwasserstoffe, Mineral- und Teeröle. 5. Organische Basen und Alkaloide. 6. Stickstofffreie Drogen (Derris, Pyrethrum, Quassia, Scilla). 7. Alkohole, Ketone, Säuren, Ester, organische Schwefelverbindungen, Furane, Farbstoffe. — **III. Beistoffe.** 1. Netzmittel, Emulgatoren, Schutzkolloide, Haftstoffe. 2. Streckmittel, Trägerstoffe. 3. Farb-, Riech-, Geschmacks-, Reiz- und Warnstoffe.

Als chemische Pflanzenschutzmittel bezeichnet man solche Stoffe oder auch Stoffgemische, die auf Grund ihrer chemischen Zusammensetzung zur Abtötung von Krankheitserregern und Schädlingen angewendet werden. Die Mittel bestehen meistens aus einem oder mehreren wirksamen Bestandteilen, den Grundstoffen, und den Begleit- oder Füllstoffen. Als Grundstoffe dienen Verbindungen sowohl aus der anorganischen wie auch aus der organischen Chemie.

Die Begleitstoffe sind entweder Streckmittel, Haftstoffe, Netzmittel, Emulgatoren, Schutzkolloide, Antioxydantien, Farb- und Riechstoffe oder Stoffe zur Einhaltung einer bestimmten Reaktion.

Nach der Anwendungsform werden Spritz-, Stäube-, Streu-, Streich-, Tauch-, Gieß-, Vergasungs- und Impfmittel unterschieden. Die Anwendung der Mittel erfolgt im allgemeinen äußerlich, nur die Impfmittel sind für innere Anwendung bestimmt. Mittel gegen pilzliche Krankheitserreger werden Fungizide, solche gegen bakterielle Erreger Bakterizide und solche gegen Insekten Insektizide genannt. Bei den Insektiziden werden Haut-, Kontakt-, Magen- (Fraß-) und Atemgifte unterschieden.

Während sich im allgemeinen die Anwendungsform der Mittel ohne weiteres je nach der zu bekämpfenden Krankheit oder dem Schädling ergibt, ist die Frage, ob die Pflanzenschutzmittel in Pulverform oder in wäßriger Lösung bzw. Aufschwemmung auf die Pflanze gebracht werden sollen, kurz gesagt, ob gestäubt oder gespritzt werden soll, zeitweise sehr umstritten.[2]) Man kann sich aber in vielen Fällen entscheiden, wenn man sich die Vor- und Nachteile der beiden Verfahren vor Augen führt.[3])

---

[1]) Die Chemie der Mittel wurde von G. Hilgendorff und W. Fischer, ihre Anwendung von W. Trappmann, A. Winkelmann und W. Tomaszewski bearbeitet.

[2]) Leach, J. G., Spraying vs. dusting for potatoes. Phytop. **14**, 1924, 57—58; Bonde, R., Potato spraying and dusting experiments. Maine Agric. Exp. Stat. Bull. **362**, 1932, 177—232; Muskett, A. E., and Cairns, H., Spraying versus dusting. Further experiments. Journ. of the Min. of Agric. for Northern Ireland **3**, 1931, 117—123.

[3]) Vgl. auch van Poeteren, N., Bestuiven en Bestuivers. Verslagen en Mededeelingen van den Plantenziektenkundigen Dienst te Wageningen, Nr. **67**, 1932.

Stäuben

Vorteile:	Nachteile:
1. Unabhängigkeit vom Wasser.	1. Geringere Haftbeständigkeit.
2. Gebrauchsfertige Lieferung, daher keine Fehler bei der Anwendung.	2. Stärkere Abhängigkeit bei der Anwendung von äußeren Einflüssen, insbesondere vom Wind.
3. Bequemere Anwendung.	3. Größerer Materialverbrauch.
4. Ersparung von Arbeitskraft, weil Ansetzen fortfällt und Behandlung schneller geht.	4. Höhere Kosten für das Pflanzenschutzmittel.
5. Bei richtiger Lagerung unbeschränkte Haltbarkeit des fertigen Mittels.	5. Stärkere Gefährdung der Arbeiter bei Anwendung giftiger Mittel.

Spritzen

Vorteile:	Nachteile:
1. Die Spritzung kann im einzelnen genauer vorgenommen werden.	1. Beschaffung größerer Wassermengen.
2. Gute Haftbeständigkeit.	2. Beim Ansetzen der Brühen können Fehler gemacht werden.
3. Geringer Materialverbrauch.	3. Brühen sind nur beschränkte Zeit haltbar.
4. Geringe Kosten der Pflanzenschutzmittel.	4. Behandlung erfordert längere Zeit.
	5. Höhere Arbeitslöhne.

Aus dieser Gegenüberstellung läßt sich also schließen, daß überall dort, wo die Wasserbeschaffung schwierig ist, man den Stäubemitteln den Vorzug geben wird. Hinsichtlich der geringeren Haftbeständigkeit, der stärkeren Abhängigkeit der Stäubemittel von äußeren Einflüssen und der vielfach dadurch bedingten geringeren Wirksamkeit kann man sich nicht ohne weiteres entscheiden. Diese Entscheidung hängt vielmehr von der Art des anzuwendenden Mittels ab. Bei Schwefel z. B. ist es nicht erforderlich, daß die zu schützende Pflanze ganz vom Schwefelstaub überzogen wird, da nach der jetzt herrschenden Meinung der Schwefel in der aufgebrachten Form nicht zur Wirkung kommt. Bei der Anwendung von Insektiziden kommt es oft auch nicht darauf an, daß die ganze Pflanze bzw. Pflanzenteile von dem Mittel bedeckt sind. Am ersten konnte diese Forderung noch für Fraßgifte erhoben werden, während die Berührungsgifte lediglich das abzutötende Insekt zu treffen brauchen. Anders verhält es sich dagegen bei den Fungiziden, bei denen die Pflanze möglichst lange durch einen vollständigen Überzug gegen die Pilze geschützt werden soll. Infolgedessen ist auch erklärlich, daß z. B. bei kupferhaltigen Fungiziden die erzielten Ergebnisse infolge der stärkeren Abhängigkeit dieser Mittel von äußeren Einflüssen sehr verschieden sind. Vor allem hat man bei der Bekämpfung der Peronospora an Reben bei alleiniger Anwendung von kupferhaltigen Stäubemitteln bei stärkerem Auftreten der Krankheit auch durch öftere Anwendung keinen vollen Erfolg erzielen können. Diese Mittel sind daher nur für die Zwischenbehandlung anerkannt.[1]) Der als wesentlicher Nachteil für Stäubemittel angeführte Punkt: die höheren Materialkosten, wird vielfach dadurch aufgehoben,

[1]) Vgl. u. a. Geßner, A., Prüfung von Rebschädlingsbekämpfungsmitteln im Jahre 1927. Weinbau u. Kellerwirtschaft **7**, 1928, 17—21, 25—28; Zillig, H., und Niemeyer, L., Witterung, Weinbau und Rebschädlingsbekämpfung an Mosel, Saar und Ruwer im Jahre 1927. Weinbau u. Kellerwirtsch. **7**, 1928, 35—36, 41—44.

daß die Kosten für Arbeitslöhne bedeutend geringer sind als bei Anwendung von Spritzmitteln.

Nach Sartorius[1]) kann die Anwendung von Stäubemitteln betriebswirtschaftlich sich so auswirken, daß ihre Verwendung insgesamt nicht teurer ist als die von Spritzmitteln. Nach einer Berechnung von Hengl[2]) stellt sich das Stäuben bei der Bekämpfung der Peronospora an Reben um mehr als doppelt so teuer als das Spritzen. Die Tatsache, daß die Behandlung mit Stäubemitteln schneller geht als mit Spritzmitteln ist besonders dann von Bedeutung, wenn die Bekämpfung in sehr kurzer Zeit durchgeführt sein muß. In diesem Falle spielt die Kostenfrage eine untergeordnete Rolle.[3]) Weiter wird sich das Stäuben gegenüber dem Spritzen überall dort durchsetzen, wo große Flächen mit gleichmäßiger Kultur zu behandeln sind, so z. B. bei der Bekämpfung von Schädlingen im Forst und bei der Getreiderostbekämpfung. In diesen Fällen behandelt man nicht die Einzelpflanzen, sondern läßt eine Wolke des Bekämpfungsmittels durch die zu behandelnde Kultur ziehen oder legt von oben mittels eines Flugzeuges die Wolke auf die Fläche, die behandelt werden soll. Der große Materialverbrauch bei der Behandlung einzelstehender Bäume hat es mit sich gebracht, daß in Amerika die Verwendung von Stäubemitteln im Obstbau stark zurückgegangen ist.[4]) In Deutschland hat sie noch nie Bedeutung gehabt. Die Gefahr gesundheitlicher Schädigung bei Anwendung giftiger Stäubemittel erfordert besonderen Schutz der Arbeiter. Im Weinbau werden aus diesem Grunde die nikotinhaltigen Stäubemittel abgelehnt. Einzelheiten über die staubförmigen Mittel sind bei der Besprechung der einzelnen Mittel angegeben.

Im folgenden sind die Pflanzenschutzmittel nach chemischen Gesichtspunkten, selten nach ihrer Wirkungsweise gruppiert, weil auch die Chemie der Mittel behandelt werden sollte und anderenfalls sich Wiederholungen nicht hätten vermeiden lassen.

I. Anorganische Grundstoffe

1. Kupfer-, Quecksilber-, Blei-, Thallium-Verbindungen

a) Kupferverbindungen

Zu den am meisten verwendeten Pflanzenschutzmitteln gehören die Kupferverbindungen. Die einfachen neutralen (hydrolytisch sauer reagierenden) Salze spielen wegen ihrer Nebenwirkungen eine geringe Rolle. Fast ausschließlich kommen basische Salze, wie basische Karbonate, Oxychloride, basische Sulfate, zur Verwendung. Die weiteste Verbreitung hat zweifellos die Kupferkalk-, Bordeaux- oder Bordelaiser Brühe als Fungizid gefunden. Die Untersuchungen über die Wirkungsweise von kupferhaltigen Mitteln sind daher in

---

[1]) Sartorius, O., Die Wirtschaftlichkeit der Spritz- und Staubmittel. Wein und Rebe **10**, 1929, 444—453.

[2]) Hengl, F., Spritzen oder Stäuben? Das Weinland **1**, 1929, 178—180.

[3]) Riehm, E., Anwendung staubförmiger Mittel im Pflanzenschutz. Zeitschr. f. angew. Chemie **38**, 1925, 1032—1034.

[4]) Petherbridge, F. R., Dusting for pest and disease control in the United States and Canada. Journ. of the Min. of Agric. **40**, 1933, 209—215.

erster Linie mit dieser Brühe angestellt worden. Für die Wirkungsweise wurden im wesentlichen acht Theorien herangezogen. Die erste, die von Barth[1]) ausgesprochen wurde, nimmt an, daß Spuren von Kupfer vom Blatt aufgenommen werden und den eingedrungenen Pilz zum Absterben bringen. Diese Theorie ist vielfach abgelehnt worden, und Ruhland[2]) bezeichnet sie sogar als pflanzenphysiologisch undenkbar. Rabanus[3]) konnte nachweisen, daß Rebblätter, die auf der Oberseite mit Kupferkalkbrühe bepinselt waren, auf der Unterseite mit Peronospora infiziert werden konnten. Kotte[4]) hält aber dennoch die Theorie nicht für ganz widersinnig, da Densch und Hunnius[5]) durch Düngung mit Kupfersulfat eine Ertragssteigerung bei Getreide erreichen und Kupfer im Stroh und in den Körnern nachweisen konnten und außerdem durch Gaben kupferhaltiger Mittel die Urbarmachungskrankheit bekämpft werden kann.[6]) Schließlich hat Marchal[7]) Salatpflanzen, die in kupferhaltigen Nährlösungen gezogen waren, gegen Befall mit *Bremia lactucae* schützen können. Es muß aber ausdrücklich darauf hingewiesen werden, daß die Aufnahme des Kupfers in den genannten Fällen durch die Wurzeln erfolgte und daher zur Stützung der Theorie von Barth nicht herangezogen werden können. Neuerdings hat Rademacher[8]) feststellen können, daß die Aufnahme von Kupfer durch das Blatt möglich ist. Die zweite Theorie führt die Wirkungsweise der Kupferkalkbrühe auf eine Erhöhung der Widerstandskraft des Blattgewebes zurück. Sie wurde zuerst von Rumm[9]) geäußert. Tatsächlich wird bei den mit kupferhaltigen Mitteln behandelten Blättern in vielen Fällen eine Erhöhung des Chlorophyllgehaltes beobachtet. Kotte[10]) ist jedoch der Ansicht, daß diese Erscheinung das Blatt nicht genügend widerstandsfähig macht. Die dritte von Villedieu[11]) aufgestellte Theorie sieht nicht das Kupfer, sondern die basischen Bestandteile der Kupferkalkbrühe als den wirksamen Faktor an. Der in der Kupferkalkbrühe enthaltene Gips, der in geringem Maße in Wasser löslich ist, soll durch

---

[1]) Barth, M., Die Blattfallkrankheit der Rebe und ihre Bekämpfung. 4. Aufl. Gebweiler 1896.

[2]) Ruhland, W., Zur Kenntnis der Wirkung des unlöslichen basischen Kupfers auf Pflanzen mit Rücksicht auf die sog. Bordeauxbrühe. Arb. d. Biolog. Reichsanst. **4**, 1905, 157—200.

[3]) Rabanus, W., Wirken bei der Bekämpfung der Peronospora mit kupferhaltigen Mitteln Strahlungsvorgänge mit? Weinbau u. Kellerwirtschaft **1**, 1922, 65—71.

[4]) Kotte, W., Die Wirkung des Kupfers auf den Peronosporapilz. Weinbau u. Kellerwirtschaft **7**, 1928, 1—4.

[5]) Densch, A., und Hunnius, Versuche mit Kupfersulfat. Zeitschr. f. Pflanzenernähr. u. Düng. A. **3**, 1924, 369—386.

[6]) Rademacher, B., Praktische Möglichkeiten zur Verhütung und Bekämpfung der Urbarmachungskrankheit. Fortschr. d. Landwirtsch. **7**, 1932, 457—461.

[7]) Marchal, Compt. rend. **135**, 1902, 1067, zit. nach Kotte.

[8]) Rademacher, B., Die Heidemoorkrankheit (Urbarmachungskrankheit) unter besonderer Berücksichtigung der Kupferfrage. Arb. d. Biol. Reichsanst. **21**, 1936, 531—603.

[9]) Rumm, C., Über die Wirkung der Kupferpräparate bei Bekämpfung der sog. Blattfallkrankheit der Rebe. Ber. d. Deutsch. Bot. Ges. **11**, 1893, 79—83.

[10]) Kotte, W., Die Wirkung des Kupfers auf den Peronosporapilz. Weinbau und Kellerwirtschaft **7**, 1928, 1—4.

[11]) Villedieu, M., Contribution à l'étude des bouillies cupriques. Compt. rend. de l'Académie des Sciences **174**, 1922, 707—709.

die unlöslichen Kupferverbindungen löslicher gemacht werden. Diese Theorie hat aber wenig Wahrscheinlichkeit für sich, da kupferfreie Brühen bisher keine Wirkung gezeigt haben. Ebensowenig wahrscheinlich ist die von Gard[1]) geäußerte Theorie, daß die Blätter durch Bespritzung mit Kupferkalkbrühe schwer benetzbar werden, schnell abtrocknen und daher den Pilzsporen keine Gelegenheit zum Auskeimen gegeben ist. Die fünfte von Wortmann[2]) und Killing[3]) aufgestellte Theorie, nach der die fungizide Wirkung und die Wachstumsförderung des Kupfers auf unbekannten Strahlungsvorgängen beruhen soll, ist insbesondere von Rabanus[4]) widerlegt worden. Die sechste von verschiedenen Forschern[5]) vertretene Theorie nimmt an, daß vom Blatt Stoffe ausgeschieden werden, die den Spritzbelag lösen. Ruhland[6]) konnte aber zeigen, daß man mit Hilfe von Blattextrakten Kupfer zwar lösen kann, daß aber aus dem gesunden Blatt keine Stoffe ausgeschieden werden, die den Spritzbelag in Lösung bringen. Diese Theorie wird ebenso wie die besonders von Ruhland[6]) vertretene, daß die Pilzsporen Stoffe exosmieren, die Kupfer lösen, vor allem von Schmidt[7]), der ebenso wie Millardet[8]) und Reckendorfer[9]) die Kupferwirkung auf eine Lösung des Kupfers aus dem Spritzbelag durch die Kohlensäure der Luft zurückführte, bestritten. Brachte Schmidt Kupfer oder dessen Salze mit Wasser unter Luftzutritt in Berührung, erwies sich das Filtrat als giftig für Pilze. Wurde die Luft ferngehalten, so trat die Giftwirkung nicht ein. Schmidt nimmt an, daß das unter dem Einfluß der Kohlensäure vom Wasser gelöste Kupfer von den Pilzsporen gespeichert wird. Der Ansicht von Schmidt schließt sich auch Kotte[10]) an. Die Feststellungen Ruhlands, daß Pilze Stoffe ausscheiden, führt Kotte darauf zurück, daß Ruhland bei seinen Versuchen Pilze verwendet hat, die gegen Kupfer wesentlich unempfindlicher

---

[1]) Gard, M., Les bouillies cupriques modifient les propriétés physiques de la surface des feuilles sur lesquelles elles sont appliquées. Cong. Pathol. veget. Straßburg 1923, S. 57—60.

[2]) Wortmann, J., Untersuchungen über *Peronospora viticola*. Wein u. Rebe **1**, 1919, 99.

[3]) Killing, C., Zur Wirkung von Peronosporabekämpfungsmitteln. Wein u. Rebe **1**, 1919, 582.

[4]) Rabanus, A., Wirken bei der Bekämpfung der Peronospora mit kupferhaltigen Mitteln Strahlungsvorgänge mit? Weinbau u. Kellerwirtschaft **1**, 1922, 65—71.

[5]) Aderhold, R., Der heutige Stand unserer Kenntnisse über die Wirkung und Verwertung der Bordeauxbrühe als Pflanzenschutzmittel. Jahresber. d. Vertreter d. Vereins angew. Botanik **1**, 1903, 12—36; Barth, M., Die Blattfallkrankheit der Rebe und ihre Bekämpfung. 4. Aufl. Gebweiler 1896; Clark, J. F., On the toxic properties of some copper compounds with special reference to Bordeaux mixture. Bot. Gaz. **33**, 1902, 26—48.

[6]) Ruhland, W., Zur Kenntnis der Wirkung des unlöslichen basischen Kupfers auf Pflanzen mit Rücksicht auf die sog. Bordeauxbrühe. Arb. d. Biol. Reichsanst. **4**, 1905, 157—200.

[7]) Schmidt, E. W., Wie kommt die Wirkung der Kupferkalkbrühe zustande? Zentralbl. f. Bakt. II. Abt. **61**, 1924, 356—367.

[8]) Millardet, A., et Gayon, Recherches nouvelles sur l'action que les préparations cuivreuses exercent sur la Peronospora de la vigne. Journ. d'Agric. prat. **51**, 1887, 127—129, 156—162.

[9]) Reckendorfer, P., Über den Zerfall des Kupfer-Kalkbrühe-Komplexes. Ztschr f. Pflanzenkrankheiten **46**, 1936, 418—38.

[10]) Kotte, W., Die Wirkung des Kupfers auf den Peronosporapilz. Weinbau u. Kellerwirtschaft **7**, 1928, 1—4.

sind als die Peronosporazeen. Den Beweis für die Annahme, daß Kupfer durch die Kohlensäure der Luft gelöst wird, sieht Kotte dadurch als erbracht an, daß Wasser mit Kupfer, Kupferhydroxyd oder Kupferkarbonat in Berührung gebracht und dann abfiltriert für Peronospora giftig ist. Daß die Lösung des Kupfers durch die Kohlensäure der Luft erfolgt, ist neuerdings von McCallan[1]) bestritten worden. Dieser Forscher konnte selbst, wenn er durch Wasser, in dem sich Kupferkalkbrühe oder Kupferkalkstaub befand, 5—9 Tage lang Luft sog, keine für die Abtötung von *Sclerotinia americana* ausreichende Menge von Kupfer in Lösung bringen. Dagegen wurde von Wasser, in dem *Sclerotinia americana* gekeimt war, so viel Kupfer gelöst, daß die in das Filtrat gebrachten Sporen abstarben. Wurde Kupferkalkbrühe in einem Kollodiumsäckchen in destilliertes Wasser gehängt, so war das Wasser nach dem Herausnehmen des Kollodiumsäckchens für Sporen von *Sclerotinia americana* nicht giftig. Dagegen starben die Sporen ab, wenn sich in dem Kollodiumsack mit der Kupferkalkbrühe ebenfalls Sporen befanden. Nach neueren Feststellungen von McCallan und Wilcoxon[2]) wurde tatsächlich in Anwesenheit von Pilzen aus angetrockneter Kupferkalkbrühe wesentlich mehr Kupfer in Lösung gebracht, als wenn sie nicht vorhanden waren. In den Ausscheidungen der Pilze stellten sie Apfelsäure fest.

Eine eindeutige Erklärung der Wirkungsweise der kupferhaltigen Mittel ist aus den vorliegenden Ergebnissen noch nicht zu entnehmen. Fest steht wohl, daß aus den unlöslichen Kupferverbindungen Kupfer gelöst wird. Für die Lösung kommen in erster Linie Ausscheidungen der Krankheitserreger oder die Kohlensäure der Luft, vielleicht auch noch Ausscheidungen der lebenden Pflanze in Frage. Welchem Faktor der größte Anteil an der Lösung zuzusprechen ist, bedarf noch weiterer Untersuchungen. Daß Kupfer von Pilzsporen gespeichert wird, konnte Kotte[3]) durch folgenden Versuch nachweisen:

Wurden in 1 cmm Kupfersulfat 35 Peronosporakonidien gebracht, so genügte für die Abtötung eine 0,00008%ige Lösung. Waren jedoch 350 Konidien vorhanden, so war eine 0,001%ige Lösung für die Abtötung erforderlich. Offen bleibt noch die Frage, in welcher Form die Absorption des Kupfers von den Sporen erfolgt, ob in kolloidaler Form, als Komplexion oder als freies Kupferion. Kotte nimmt an, daß wahrscheinlich freie Kupferionen in dem Benetzungswasser der Spritzflecken vorliegen. Einen Vorteil sieht Kotte in den modernen Handelspräparaten insofern, als durch die feinere Verteilung der Kupferverbindungen eine Oberflächenvergrößerung eintritt und daher der Luftkohlensäure der Angriff erleichtert wird. Die Abtötung der Zelle selbst wird darauf zurückzuführen sein, daß das Kupferion Eiweißstoffe fällt und denaturiert, so daß die Lebenstätigkeit der Zelle vernichtet wird.

---

[1]) McCallan, S. E. A., The solvent action of spore excretions and other agencies on protective copper fungicides. Corn. Univ. Agr. Exp. Stat. Mem. **128**, 1930, 25—79.

[2]) McCallan, S. E. A., and Wilcoxon, F., The action of fungous spores on Bordeaux mixture. Phytop. **26**, 1936, 101—102.

[3]) Kotte, W., Laboratoriumsversuche zur Chemotherapie der Peronosporakrankheit. Zentralbl. f. Bakt. II. Abt. **61**, 1924, 367—378.

Die schon oben erwähnte zuerst von Rumm[1]) geäußerte Ansicht, daß durch Kupferkalkbrühe die Widerstandskraft der Pflanzen vergrößert wird, ist insofern verständlich, als vielfach eine bessere Belaubung und eine dunkelgrüne Färbung des Laubes beobachtet wurde. Diese Beobachtung hat vielfach dazu geführt, z. B. bei der Kartoffel, ohne Rücksicht darauf, ob die Phytophthorakrankheit auftritt oder nicht, die Spritzung mit Kupferkalkbrühe zu empfehlen. Rumm führt die Steigerung der Chlorophyllbildung auf chemotaktischen Reiz zurück, der ohne Stoffaufnahme zustande kommt. Auf eine weitere Erklärungsmöglichkeit hat Aderhold[2]) hingewiesen. Er hat zunächst untersucht, ob das Kalzium der Kupferkalkbrühe die wachstumsfördernde Wirkung ausüben könnte. Er kam aber ebenso wie Frank und Krüger[3]) zu dem Ergebnis, daß Kalzium wohl eine fördernde Wirkung ausübe, die aber nicht mit derjenigen der Kupferkalkbrühe identifiziert werden könne. Aderhold hat dann die Vermutung ausgesprochen, daß die günstige Wirkung der Kupferkalkbrühe durch Eisen verursacht würde, das im Kalk und als Verunreinigung im Kupfersulfat vorkommt. Versuche mit verschiedenen Brühen mit und ohne Eisen, brachten Aderhold zu der Überzeugung, „daß das Eisen ein wesentlicher Faktor für die physiologisch fördernde Wirkung der Bordeauxbrühe ist". Der von Bayer[4]) dagegen erhobene Einwand, daß durch $Cu(OH)_2$ bereits stärkere Ergrünung hervorgerufen werden könnte, ist nach der Meinung von Aderhold belanglos, da Bayer nichts über den Eisengehalt des verwendeten Kupfersulfates ausgesagt hat. Ruhland[5]) glaubt im allgemeinen die Ansicht Aderholds bestätigen zu können, da er bei chlorotischen Blättern durch Kupfer allein kein Ergrünen hervorrufen konnte. Er läßt aber dennoch die Frage offen, ob nicht auch dem Kupfer eine gewisse Reizwirkung zuzuschreiben ist. Nach Ewert[6]) ist die gesteigerte Chlorophyllbildung durch eine Verminderung der Stärkeableitung und diese durch nachteilige Beeinflussung der Diastase durch Kupfersalze bedingt. Schander[7]) vertritt auf Grund seiner Versuche den Standpunkt, daß die günstige Wirkung der Kupferkalkbrühe lediglich darauf zurückzuführen sei, daß der Spritzbelag das Chlorophyll vor intensiver Besonnung schützt und so die Transpiration herabgesetzt wird. Durch die Beschattung tritt eine Chlorophyllvermehrung und dadurch eine vermehrte Stärkebildung ein. Schander glaubt auch, auf diese Weise erklären zu können, weshalb in manchen Jahren die günstige

[1]) Rumm, C., Über die Wirkung der Kupferpräparate bei Bekämpfung der sog. Blattfallkrankheit der Rebe. Ber. d. Deutsch. Bot. Ges. **11**, 1893, 79—83.

[2]) Aderhold, R., Über die Wirkungsweise der sog. Bordeauxbrühe (Kupferkalkbrühe). Zentralbl. f. Bakt. II. Abt. **5**, 1899, 217—220.

[3]) Frank, B., und Krüger, F., Über den direkten Einfluß der Kupfervitriolkalkbrühe auf die Kartoffelpflanze. Arb. d. DLG., 1894, Heft 2.

[4]) Bayer, Beitrag zur pflanzenphysiologischen Bedeutung des Kupfers in der Bordeauxbrühe. Diss. Königsberg 1902.

[5]) Ruhland, W., Zur Kenntnis der Wirkung des unlöslichen basischen Kupfers auf Pflanzen mit Rücksicht auf die sog. Bordeauxbrühe. Arb. d. Biol. Reichsanst. **4**, 1905, 157—200.

[6]) Ewert, R., Der wechselseitige Einfluß des Lichtes und der Kupferkalkbrühen auf den Stoffwechsel der Pflanze. Landw. Jahrb. **34**, 1905, 233—310.

[7]) Schander, R., Über die physiologische Wirkung der Kupfervitriolkalkbrühe. Landw. Jahrb. **33**, 1904, 517—584.

Wirkung der Kupferkalkbrühe ausbleibt. Nur in trockenen, sonnigen Sommern, meint Schander, wird eine Beschattung sich auswirken können, während in feuchten, trüben die Beschattung keine Rolle spielt, sondern nur die fungizide Wirkung. Den Nachweis führte Schander dadurch, daß er auch durch andere Substanzen bei sonnigem Wetter ein stärkeres Ergrünen bewirken konnte. Muth[1]) konnte dieselben Ergebnisse an Buchweizenpflanzen erzielen. Ewert[2]) schließt sich der Ansicht von Schander nicht an und behauptet, „daß auf keinen Fall eine Begünstigung des Pflanzenlebens durch Kupferkalkbrühe stattfindet".

Die neueren Untersuchungen von Heilig[3]) und Kroemer und Schanderl[4]) haben aber die Ergebnisse Schanders bestätigt. Heilig konnte beim Bespritzen von Rebblättern mit Kupferkalk-Kalkarsenatbrühen und Kupferkalk Wacker eine Steigerung der Assimilation feststellen, während durch dunkelgefärbte Spritzbrühen ebenso wie von Gaßner und Goeze[5]) eine Herabsetzung beobachtet wurde. Kupferkalk-Kalkarsenatbrühen und Kupferkalk Wacker schwächten bei der spektroskopischen Untersuchung alle Farben des Spektrums etwas. Besonders zu bemerken ist zu den Untersuchungen Heiligs noch, daß die erhöhte Assimilation auch dann eintrat, wenn der Spritzbelag nicht auf den Blättern war, sondern auf Glasplatten, die auf die Blätter gelegt wurden. Damit ist wohl einwandfrei der Beweis erbracht, daß das Kupfer nicht unmittelbar an der günstigen Wirkung der Kupferkalkbrühe beteiligt ist. Kroemer und Schanderl, die die Lichtdurchlässigkeit der verschiedenen Spritzbeläge prüften, stellten ebenfalls fest, daß die hellfarbigen Spritzmittel auf den Blättern das Licht besser durchlassen als dunkelfarbige. Die Spritzbeläge verursachen aber nicht nur Strahlungsverluste, sondern die durchgelassene Strahlung wird je nach der Dichte des Spritzbelages in mehr oder minder starkem Maße in diffuse Strahlung umgewandelt. Dieser Tatsache schreiben Kroemer und Schanderl auch das Zustandekommen höherer Assimilationsleistungen zu. Sie nehmen an, daß in sonnigen Sommern in ungespritzten Rebblättern die Chloroplasten durch das direkte Sonnenlicht zu stark bestrahlt werden. Infolgedessen erwärmen sie sich stark. Eine erhöhte Blattemperatur kann aber von der Pflanze nur durch Wasserdampfabgabe ausgeglichen werden. Die Strahlungsverluste, die durch helle Spritzbeläge hervorgerufen werden, bewirken daher eine Ersparnis im Wasserhaushalt der Pflanze. Diese haben wiederum zur Folge, daß die Blätter in diffusem Licht gleichmäßiger assimilieren können. Bei bedecktem Himmel dagegen wirken sich die Spritzbeläge physiologisch ungünstig aus. Das

---

[1]) Muth, Fr., Zur Bekämpfung der *Peronospora viticola* de By mit Kupferbrühe. Wein u. Rebe **1**, 1919, 599—606.

[2]) Ewert, R., Der wechselseitige Einfluß des Lichtes und der Kupferkalkbrühen auf den Stoffwechsel der Pflanze. Landw. Jahrb. **34**, 1905, 233—310.

[3]) Heilig, H., Einfluß verschiedener Spritzmittel auf die Assimilation gespritzter Reben und auf die Lichtabsorption. Weinbau u. Kellerwirtsch. **12**, 1930, 85—87, 97—99.

[4]) Kroemer, K., und Schanderl, H., Quantitative Untersuchungen über die Strahlungsdurchlässigkeit von Spritzbelägen der gebräuchlichsten Schädlingsbekämpfungsmittel des Weinbaus. Gartenbauwiss. **8**, 1934, 672—684.

[5]) Gaßner, G., und Goeze, G., Über die Wirkung einiger Pflanzenschutzmittel auf das Assimilationsverhalten von Blättern. Ber. d. Deutsch. Bot. Ges. **50**, 1932, 517—528.

starke Ergrünen von bespritzten Blättern erklären Kroemer und Schanderl folgendermaßen: Bei länger andauernder Beschattung nimmt der Chlorophyllgehalt eines Laubblattes zu. Ferner gehen die Chloroplasten in Flächenstellung. Kroemer und Schanderl ziehen daraus den Schluß, daß in heißen Sommern besonders in trockenen Weinbergslagen Spritzbeläge, auch dunkelfarbige, sich günstig auswirken können, während in strahlungsarmen Weinbergslagen und in feuchten Jahren besonders dunkle und dicke Spritzbeläge die Rebe ungünstig beeinflussen können. Diese Ansicht erklärt auch die Tatsache, daß in Amerika in meist trockenen, heißen Gebieten die Bespritzung, auch wenn die Phytophthora an Kartoffeln nicht auftritt, vielfach eine bedeutende Steigerung des Ertrages beobachtet wird, während in Europa diese Feststellung viel seltener gemacht wurde.

Von den Kupfersalzen ist der Kupfervitriol wieder das wichtigste. Es wird als Kupfersulfat, schwefelsaures Kupfer, Blaustein bezeichnet. $CuSO_4 + 5\,H_2O$ stellt lasurblaue, durchscheinende, an der Oberfläche etwas verwitterte Kristalle dar. 100 ccm H_2O lösen bei 0^0 C 14,9 g, bei 15^0 19,3 g, bei 30^0 25,5 g, bei 50^0 33,6 g und bei 100^0 73,5 g des Salzes. Kupfervitriol soll mindestens 98% $CuSO_4 + 5\,H_2O$ enthalten. Das technische Salz enthält gewöhnlich kleine Mengen Eisenvitriol, seltener Zink-, Magnesium- und Kalziumsulfat. Bei größerem Gehalt an Eisensulfat ist die Lösung mehr oder minder stark grünlich-blau gefärbt. Schlecht gereinigtes Kupfersulfat enthält zuweilen etwas freie Schwefelsäure. Da die Fälschungen bei pulverförmigen Mitteln vom Laien schwer zu erkennen sind, wird von den Verbrauchern grob-kristallinische Ware bevorzugt. Da aber Fälschungen in letzter Zeit weniger vorkommen, wird kleinkristallinische Ware, z. B. das in der Kunstseidenindustrie viel verarbeitete Kupfervitriol in Schneeform wegen seiner leichteren Löslichkeit in Wasser geschätzt.

Infolge seiner sauren Reaktion ruft das Kupfersulfat an Pflanzen starke Schäden hervor. Es ist daher nur dort anzuwenden, wo entweder die zu behandelnden Pflanzenteile unempfindlich sind oder wo eine Schädigung der Pflanzen wie bei der Unkrautbekämpfung beabsichtigt ist. Neben der Verwendung als Saatgutbeizmittel spielt die Verwendung als Winterspritzmittel zur Bekämpfung von Moosen und Flechten, und zwar bei Obstbäumen 1—2%ig, bei Pinus bis 20%ig, eine Rolle.[1]) Gegen den amerikanischen Stachelbeermehltau ist Kupfersulfat 3—4%ig als Winterspritzmittel verwendet worden. Auch bei der Bekämpfung von Ackerschnecken hat sich das Salz in Lösung und in gemahlenem Zustande bewährt. Seine größte Verwendung findet es neuerdings als Spritz- oder Streumittel bei der Bekämpfung der Heidemoorkrankheit (Urbarmachungskrankheit).[2]) Als Unkrautbekämpfungsmittel ist Kupfersulfat nicht allgemein zur Anwendung gekommen, da mit dem billigeren Eisensulfat die gleiche Wirkung zu erzielen ist.

---

[1]) v. Tubeuf, C., Bekämpfung von Moosen und Flechten besonders in Baumschulen und Forstgärten. Zeitschr. f. Pflanzenkrankh. **42**, 1932, 470—479.

[2]) Rademacher, B., Praktische Möglichkeiten zur Verhütung und Bekämpfung der Urbarmachungskrankheit. Fortschr. d. Landw. **7**, 1932, 457—461; ders., Die Heidemoorkrankheit (Urbarmachungskrankheit). Flugblatt **137** der Biol. Reichsanst. 1. Aufl. 1935.

Der Verbrauch an Kupfervitriol für den Pflanzenschutz in Deutschland wird von Klages[1]) auf 8000 t jährlich geschätzt. Hauptexportländer für Kupfervitriol für Europa waren bis vor kurzem England, Belgien und Deutschland.[2])

Kupfersulfatmonohydrat, $CuSO_4 \cdot H_2O$, ein durch teilweise Entwässerung des Kupfervitriols unterhalb 200° erhältliches, blaßblaues Pulver erwies sich unter allen Cu-Verbindungen als bestes Reizmittel für Tomatensamen.[3])

Die Kupferkalkbrühe soll ihre Entdeckung als Fungizid der Gepflogenheit südfranzösischer Winzer verdanken, die am Wege stehenden Weinstöcke mit Kupfersulfatkalkgemisch gegen Diebstahl zu schützen. Dabei soll sich gezeigt haben, daß die so behandelten Weinstöcke von der Peronospora verschont wurden. Die ersten Untersuchungen über die Wirkung der Kupferkalkbrühe gegen Peronospora des Weinstockes sind von Millardet[4]) gemacht worden. Das größte Anwendungsgebiet der Kupferkalkbrühe ist auch heute noch der Weinbau.

100 l einer 1%igen Kupferkalkbrühe werden folgendermaßen hergestellt: 1 kg Kupfervitriol in 50 l Wasser lösen, 400—500 g Löschkalk (Sackkalk) oder 400 g Branntkalk (Ätzkalk) nach dem Löschen in 2 l Wasser oder 1 kg frisch gelöschten Grubenkalk (Speckkalk) in 50 l Wasser verrühren. Die Kupfervitriollösung langsam in die Kalkmilch fließen lassen.[5])

Je feiner Kalziumhydroxyd in der Kalkmilch verteilt ist, um so rascher und vollständiger löst es sich während der Fällungsreaktion. Nur eine rasche Lösung des $Ca(OH)_2$ vermeidet die Bildung schädlicher basischer Kupfersalze. Zugabe von Stoffen, die die Löschungsreaktion beschleunigen (z. B. Chlorkalzium) ist schädlich, Zugabe von verzögernd wirkenden Stoffen (z. B. Gelatine) ohne erkennbaren Nutzen für die Endbeschaffenheit des Kalkes.[6])

Von der Verwendung stärkerer, 1,3% (entsprechend 1% CaO) und mehr $Ca(OH)_2$ enthaltender Kalkmilch ist man in Deutschland abgekommen, weil Brühen zu starker Alkalität weniger wirken und haften und leicht Blattbeschädigungen verursachen. Die in USA. und England üblichen dreiteiligen Konzentrationsangaben beziehen sich auf die zum Ansetzen der Brühen benutzten Mengen Kupfervitriol, Branntkalk und Wasser; z. B. ist 10 : 10 : 100 (10 = lbs; 100 = gallons = 1000 lbs) eine 1%ige Brühe mit 1 Teil $CuSO_4 + 5\ H_2O$, 1 Teil CaO in 100 Teilen H_2O. Die obige deutsche 1%ige Brühe würde somit ungefähr dem Verhältnis 10 : 4 : 100 entsprechen. In U. S. A. und England sind Brühen

---

[1]) Klages, A., Bekämpfung von Schädlingen der Kulturgewächse durch chemische Mittel, Bekämpfungstechnik. Angew. Chemie **45**, 1932, 367—368.

[2]) Die Lage des Kupfersulfatmarktes. Pflanzenschutz und Schädlingsbekämpfung **1**, 1934, 52—54.

[3]) Horsfall, J. G., Dusting tomato seed with copper sulfate monohydrate for combating damping-off. Bull. New York Stat. Agr. Exp. Stat. Techn. Bull. **198**, 1932. Chem. Ztrbl. 1933, I, 908.

[4]) Millardet, A., Traitement du mildiou et du rot par la mélange de chaux et sulfate de cuivre. Paris et Bordeaux 1886, 62 S.

[5]) Winkelmann, A., Erprobte Mittel gegen Pilzkrankheiten. Flugbl. **74** der Biol. Reichsanst. 9. Aufl. 1937.

[6]) Leibbrandt, F., Über den Einfluß des Kalkes auf die Beschaffenheit der Kupferkalkbrühen. Weinbau und Kellerwirtsch. **8**, 1929, 83, 121.

mit mehr Kalk üblich, z. B. 8 : 8 : 100. Oft geht man dort auf verdünntere Brühen wie 4 : 6 : 100, 4 : 8 : 100 und noch wesentlich weiter (1,5 : 4,5 : 100) zurück.[1])

Bei Bildung von viel Tau und Regen muß nach Butler[2]) 4—6mal mehr Kalk als Kupfersalz zur Verhütung von Pflanzenschädigungen genommen werden.

Nach Mader und Blodgett[3]) war die Wirkung der Kupferkalkbrühe von dem Gehalt an Kalk abhängig. Je größer der Kalkgehalt, um so geringer die Wirkung. Eine Brühe von der Formel 5 : 1 : 50 enthält zwar schon genügend Kalk, doch halten die genannten Autoren die Anwendung einer Brühe von der Formel 5 : $2\frac{1}{2}$: 50 für angebracht, weil der Kalk vielfach verunreinigt ist.

Eine schnell aus reinem Kalkhydrat und schneeförmigem Kupfervitriol herzustellende Brühe, „instant Bordeaux mixture", beschrieb Schneiderhan.[4])

Die bleibende Alkalität der Brühe ist stets durch Phenolphthaleinpapier (rotwerdend) oder Lakmuspapier (blauwerdend) festzustellen.

Der Niederschlag der fertigen alkalischen Kupferkalkbrühe stellt nach Leibbrandt[5]) die Doppelverbindung $CaSO_4 \cdot 4\,Cu(OH)_2$ vor. Nach Martin[6]) ist das Endprodukt $4\,CuO \cdot SO_3$, dessen Sulfatrest bei einem Überschuß von Kalkhydrat über 0,75 des äquimolekularen Verhältnisses hinaus allmählich chemisch entbunden wird, wobei braunes $Cu(OH)_2$ entsteht. Nach Wöber[7]) erhält man bei Verwendung von 1 g Kupfervitriol auf 0,2964 g $Ca(OH)_2$ (entsprechend 0,2243 g CaO) eine dauernd alkalische Brühe mit dem Kupferkalksalz $2\,CuSO_4 \cdot 8\,Cu(OH)_2 \cdot Ca(OH)_2$. 100 ccm dieser Brühe enthalten 0,0126 g überschüssiges $Ca(OH)_2$. Bei mehr Kalk steigt der $Ca(OH)_2$-gehalt des Salzes, das bei 1 g Kupfervitriol auf 0,661 g $Ca(OH)_2$ (entsprechend 0,5 g CaO) die Zusammensetzung $CuSO_4 \cdot 4\,Cu(OH)_2 \cdot 3\,Ca(OH)_2$ zeigt. Bei weiterer Steigerung des Kalkgehaltes ändert sich die Zusammensetzung des Kupferkalkniederschlages nicht mehr. Nach Sicard[8]) liegen die Verbindungen $5\,CuO \cdot SO_3 \cdot 2\,CaO$, ferner $CuO \cdot 2\,CaO$ und $CuO \cdot 3\,CaO$, nach Pickering und Bedford[9]) die Verbindungen $10\,CuO \cdot SO_3$ und $10\,CuO \cdot SO_3 \cdot 3\,CaO$ vor.

Während beim Eingießen der Kupfervitriollösung in Kalkmilch die Reaktion trotz dauernder Alkalität nicht ganz übersichtlich verläuft, ist bei Zugabe der

---

[1]) Ballou, F. H. and Lewis, J. P., Spraying for prevention of apple blotch and apple scab. Ohio Stat. Bull. 413, 1927, 32.

[2]) Butler, New Hampshire Sta. Bul. **232**, 1929.

[3]) Mader, E. O. and Blodgett, F. M., Effects of modification of the potato-spray program. Corn. Univ. Agric. Exp. Stat. Bull. **621**, 1935, 344.

[4]) Schneiderhan, F. J., Instant Bordeaux, West Virginia Stat. Circ. **60**, 1932, 8 S.

[5]) Leibbrandt, F., Über den Einfluß des Kalkes auf die Beschaffenheit der Kupferkalkbrühen u. die Kutikula der Pflanzen in der Schädlingsbekämpfung. Weinbau u. Kellerwirtsch. **8**, 1929, 83—85, 191—194.

[6]) Martin, H., Studies upon the copper fungicides. 1. The interaction of copper sulphate with calcium hydroxide. An. Appl. Biol. **19**, 1932, 98—120.

[7]) Wöber, A., Die chem. Zusammensetzung d. Kupferkalkbrühe. Ztschr. f. Pflanzenkr. **29**, 1919, 94—104.

[8]) Sicard, L., Études de la bouillie bordelaise. Composition et préparation rationelle. Progrès Agric. Vitic. Montpellier **31**, 1914, 33—38.

[9]) Pickering and Bedford, Science and Fruit Growing. London 1919, p. 173.

Kalkmilch zur Kupferlösung die Umsetzung in der Brühe noch viel verwickelter. Wöber[1]) unterscheidet hierfür drei Phasen, wobei saure, neutrale und alkalische Kupferkalkverbindungen nacheinander entstehen, und zwar als Endpunkt der sauren Phase das grünlichblau gefärbte Salz $CuSO_4 \cdot 3\,Cu(OH)_2 \cdot H_2O$, als Endpunkt der neutralen Phase die reinblau gefärbte Verbindung $CuSO_4 \cdot 4\,Cu(OH)_2 \cdot H_2O$ und als Endverbindung der dritten Phase die tiefblauen Verbindungen $2\,CuSO_4 \cdot 8\,Cu(OH)_2 \cdot Ca(OH)_2$ und $CuSO_4 \cdot 4\,Cu(OH)_2 \cdot 3\,Ca(OH)_2$, die allerdings nicht so feinkörnig sind wie die der dauernd alkalischen Brühen.

Die Kupferkalkverbindungen der sachgemäß hergestellten Brühen sind als Hydrogele in Form 3—4 μ großer Teilchen vorhanden. Sie verlieren beim Stehen unter der Mutterlauge allmählich Wasser. Kalküberschuß und Temperaturerhöhung beschleunigen die Abgabe von Wasser. Mit der Wasserabgabe treten zugleich chemische Reaktionen unter Zusammenlagern der Teilchen zu größeren Aggregaten ein, Veränderungen, die man durch Zugabe von Zucker verhindern kann. Der Zucker wirkt hierbei als Schutzkolloid. Zur Vermeidung seiner Invertierung muß der Zucker nicht der Kupferkalklösung, sondern der fertigen Brühe zugegeben werden. Es ist um so mehr Zucker erforderlich, je größer der Kalküberschuß ist. Bei schwach alkalischen Brühen genügen schon 10 g Zucker auf 100 l, gewöhnlich verwendet man 50—100 g. Zugabe von Sulfitablauge oder Mineralöl erweitern die Wirkung der Brühe.[2])

Die mancherorts übliche Herstellung einer 10%igen Brühe auf Vorrat ist insofern nicht ratsam, als dadurch die Schwebefähigkeit der Kupferteilchen stark herabgemindert wird, eine Erscheinung, die auf das Zusammenballen der Teilchen infolge hoher Konzentration der Brühe zurückzuführen ist. Bei Benutzung konzentrierter Flüssigkeiten ist die Verwendung 10%iger Kupfervitriollösung und Kalkmilch zu empfehlen, die unmittelbar vor der Herstellung der Brühe auf 1% zu verdünnen und dann erst zu vermischen sind. Man kann auch die Kalkmilch so weit verdünnen, daß sie das Verdünnungswasser für die Kupferlösung bereits enthält und dazu unter sehr lebhaftem Rühren die 10 bis 25%ige Kupferlösung in sehr dünnem Strahl hinzufügen. Unter diesen Umständen bleibt die Normalschwebefähigkeit der Teilchen nahezu erhalten. Ähnliches gilt für das Eingießen verdünnter Kupferlösung in konzentrierte Kalkmilch.

Beim Stehen der Kupferkalkbrühe an kohlensäurehaltiger Luft wird das Kupferkalksalz durch Kohlensäure allmählich unter Bildung von Kalziumkarbonat und dem grobflockigen grünblauen Kupfersalz $CuSO_4 \cdot 4\,Cu(OH)_2$ (Wöber) zerlegt. Der lufttrockene Spritzbelag der Kupferkalkbrühe $CuSO_4 \cdot 4Cu(OH)_2 \cdot Ca(OH)_2 \cdot x\,H_2O$ gibt nach Reckendorfer[3]) mit CO_2

---

[1]) Wöber, A., Die chemische Zusammensetzung der Kupferkalkbrühe. Ztschr. f. Pflanzenkrankheiten **29**, 1919, 94—104.

[2]) Martin, H., Studies upon the copper fungicides. II. Some modifications of Bordeaux mixture designed to overcome practical difficulties in its applications. An. Appl. Biol. **20**, 1933, 342—363.

[3]) Reckendorfer, P., Über den Zerfall des Kupferkalkbrühe-Komplexes. Ztschr. f. Pflanzenkrankheiten u. Pflanzenschutz **46**, 1936, 418—38.

und H_2O über verschiedene Zwischenstufen schließlich $CuSO_4 + 4\,Cu(HCO_3)_2 + Ca(HCO_3)_2$. Nach Reckendorfer ist so zeitig zu spritzen, daß diese wasserlöslichen Verbindungen beim Auftreten des zu bekämpfenden Pilzes bereits gebildet sind.

Die Brühe zeigt bei sachgemäßer Herstellung genügende Haftfähigkeit; sie hängt nach Reckendorfer[1]) von dem physikochemischen Verhalten (Quellung) der auf den Pflanzen haftenden dehydratisierten Hydrogele ab. Mit steigenden, über die übliche schwach alkalische Brühe hinausgehenden Kalkgehalten nimmt die Haftfähigkeit bis zu einem bestimmten Kalkgehalt zu, um dann wieder abzufallen. Auch nach Reckendorfer verfügt der Spritzbelag der schwach alkalischen Brühe trotz meßbarer Quellbarkeit noch über eine ausreichende Haftfähigkeit. Zu deren Erhöhung sind gelegentlich Kasein, Gelatine, Magnesiumsulfat, auch Alaun (100—200 g je 100 l) oder Ammoniumsulfat (1%)[2]) empfohlen worden. Man kann auch die Hälfte Kupfervitriol durch den billigen Alaun ersetzen (Martinibrühe). Alaun setzt sich in der Brühe teilweise bis zu $Al(OH_3)$ um, wodurch wieder etwas $CuSO_4$ in Lösung gehen soll.[3])

Wenn Kalk nicht zur Verfügung steht, läßt sich eine brauchbare Kupferbrühe auch unter Verwendung von Seife herstellen. Verwendet werden etwa 370 g Schmierseife und etwa 70 g Kupfersulfat. Die Mengen müssen genau innegehalten werden, weil bei Überschuß von Kupfersulfat ein dicker Niederschlag entsteht, während bei überschüssiger Seife Verbrennungen hervorgerufen werden. Kupfersulfat und Seife werden getrennt gelöst und die Kupfersulfatlösung zur Seifenlösung gegeben.[4])

Da der Zeitpunkt der Anwendung für die Wirkung der Kupferkalkbrühe von größter Wichtigkeit ist, ist man in neuerer Zeit bestrebt gewesen, den Zeitpunkt bei der Peronosporabekämpfung möglichst genau festzulegen. Am nächstliegenden ist der Versuch, die Behandlungen nach der Entwicklung der Wirtspflanze durchzuführen. Nach Müller und Sleumer[5]) zeigten die Reben zur Zeit des ersten Peronosporaausbruches in den Jahren 1921—1933 eine Trieblänge von 32,9 bis 70,7 cm, so daß man nach der Trieblänge die Behandlungstermine nicht festlegen kann. Will man die Entwicklung der Rebe als Anhaltspunkt für das Einsetzen der Peronosporabekämpfung wählen, so erfolgt die erste Behandlung nach Müller[6]) am besten, wenn die größten Blätter einen Durchmesser von etwa 10 cm erreicht haben. Auch die Versuche, auf Grund statistischer phänologischer Beobachtungen die Termine für die Peronosporabekämpfung festzulegen, haben nicht befriedigt.

---

[1]) Reckendorfer, P., Über Physikochemie der Kupferkalkbrühe. Ztschr. f. Pflanzenkrankheiten u. Pflanzenschutz **45**, 1935, 341—353.

[2]) Bosc, M., Schutzwirkung u. Haftfähigkeit einiger Cuproammoniakbrühen. Progr. agric. viticole **100**, 1933, 532—534; Chem. Ztrbl., 1934, I, 1866.

[3]) Lepetit, A., Alaun- u. Kupferbrühen. Progr. agric. viticole **99** (50), 187—188, 19.2.1933; Chem. Ztrbl. 1933, I, 3347.

[4]) Copper emulsion. Trop. Agriculturist. **4**, 1934, 255—256. Ref. Rev. of Appl. Mycology **14**, 1935, 183.

[5]) Müller, K., und Sleumer, H., Biologische Untersuchungen über die Peronosporakrankheit des Weinstocks. Landw. Jahrb. **79**, 1934, 509—576.

[6]) Müller, K., Rebschädlinge und ihre neuzeitliche Bekämpfung. 2. Aufl. Karlsruhe 1922.

Vielfach wird auch heute noch zur Bekämpfung dann aufgefordert, wenn die ersten Peronosporaflecken festgestellt werden. Da aber innerhalb von 24 Stunden nicht alle Reben behandelt werden können, wird die Behandlung vielfach zu spät kommen, da sich rasch weitere Ausbrüche einstellen und Neuinfektionen stattfinden, bevor die Spritzung allgemein durchgeführt ist. von Istvanffi und Palinkas[1]) haben diese Methode dadurch zu verbessern versucht, daß sie täglich Blätter mit Ölflecken in feuchte Schalen brachten und dadurch den Ausbruch 1—2 Tage eher als draußen erhielten. Diese Methode versagt aber vor allem dann, wenn man Blätter entnimmt, an denen der Ausbruch im Freien bereits am nächsten Tage erfolgen würde.

Den sichersten Anhalt für die Vorausbestimmung der Peronosporaausbrüche und damit für das Einsetzen der Bekämpfung gibt der von Müller herausgegebene Inkubationskalender.[2]) Nachdem die Zuverlässigkeit des Inkubationskalenders zunächst in Baden erprobt wurde, hat er in den anderen deutschen Weinbaugebieten und auch in vielen anderen außerdeutschen Gebieten Eingang gefunden. Nach Schad[3]) ist er jedoch in manchen Gegenden Frankreichs nicht anwendbar.

Die erste Spritzung wird im Weinbau meist 1%ig durchgeführt, um Verbrennungen an den zarten Blättchen zu vermeiden. Bei den späteren Spritzungen wird eine stärkere Brühe gewählt. Außer zur Bekämpfung der Peronospora wird die Kupferkalkbrühe im Weinbau noch für die Bekämpfung des Roten Brenners *(Pseudopeziza tracheiphila)* verwendet.[4]) Die erste Bespritzung zur Bekämpfung dieser Krankheit muß früher als die erste Peronosporaspritzung vorgenommen werden und zwar unmittelbar nach dem Austrieb, wenn die Blättchen einen Durchmesser von etwa 3 cm haben. Bei der Bekämpfung des Roten Brenners ist es wichtig, daß beide Blattseiten bespritzt werden.

Eine bisher in Deutschland noch nicht in größerem Maße aufgetretene Krankheit[5]), die durch *Guignardia Bidwellii* hervorgerufen und in Amerika als „Black rot" bezeichnet wird, läßt sich ebenfalls mit Erfolg durch Kupferkalkbrühe bekämpfen.

Bald nachdem die Kupferkalkbrühe in Nordamerika Eingang als Mittel zur Bekämpfung der Peronospora gefunden hatte, wurde festgestellt, daß sie sich auch zur Bekämpfung des Schorfes des Kernobstes *(Fusicladium dendriticum* und *F. pirinum)* eignet. Doch zeigte sich auch, daß sie leicht Verbrennungen an Blättern und Früchten hervorruft. Seit dem Jahre 1907 hat daher in den Vereinigten Staaten die Kupferkalkbrühe ihre Bedeutung als Fusikladiumbekämpfungsmittel verloren.[6]) An ihrer Stelle ist die weniger gefährliche, aber auch fungizid weniger

---

[1]) v. Istvanffi, G., und Palinkas, G., Infektionsversuche mit Peronospora. Zentralbl. f. Bakt. II. Abt. **32**, 1912, 551—564.

[2]) Müller, K., Inkubationskalender. 1. Aufl. 1913.

[3]) Schad, C., Les stations d'avertissements agricoles et la lutte contre le mildiou de la vigne. Ann. de Épiphyties et de Phytogénétique **2**, 1936, 284—331.

[4]) Zillig, H., und Niemeyer, L., Beiträge zur Biologie und Bekämpfung des Roten Brenners (*Pseudopeziza tracheiphila* Müller-Thurgau) des Weinstocks. Arb. d. Biol. Reichsanstalt **17**, 1929, 1—65.

[5]) Lüstner, G., Auftreten der Schwarzfäule (Blackrot) der Rebe in Deutschland. Nachrichtenbl. f. d. Deutsch. Pflanzenschutzdienst **15**, 1935, 27.

[6]) Holland, E. B., Bourne, A. J., and Anderson, P. J., Insecticides and fungicides for farm and orchard crops in Massachusetts. Mass. Agr. Exp. Stat. Bull. **201**, 1921.

wirksame Schwefelkalkbrühe getreten. In Deutschland sind zwar im allgemeinen nicht so starke Verbrennungen wie in Amerika beobachtet worden, doch werden meist die Spritzungen nach der Blüte mit Schwefelkalkbrühe durchgeführt. Da bei der Bekämpfung des Fusikladiums die Wahl des richtigen Zeitpunktes für die Spritzungen ebenfalls von Bedeutung ist, hat es nicht an Versuchen gefehlt, durch genaue Beobachtungen der Entwicklung des Erregers in seiner Abhängigkeit von Witterungseinflüssen die Spritztermine wie bei der Bekämpfung der Peronospora festzulegen.[1]) Den Schorf an Kirschen *(Fusicladium cerasi)* kann man ebenfalls durch Bespritzen mit Kupferkalkbrühe bekämpfen.

Die Kupferkalkbrühe ist auch wirksam gegen die Kräuselkrankheit des Pfirsichs *(Taphrina deformans)*. Doch ist bei der Anwendung bei Pfirsich Vorsicht geboten, da dieser vielfach gegen kupferhaltige Mittel sehr empfindlich ist.

Zur Bekämpfung der Bitterfäule der Äpfel *(Glomerella cingulata)* genügen nach Hurt und Schneiderhan[2]) drei Spritzungen mit Kupferkalkbrühe. Falls die Mumien und befallenen Früchte entfernt werden, reichen zwei Spritzungen aus.

Gegen verschiedene Blattfleckenkrankheiten am Stein- und Kernobst ist die Kupferkalkbrühe mit Erfolg angewendet worden. So u. a. gegen die Weißfleckigkeit der Birnen- und Apfelblätter *(Mycosphaerella sentina)* und die Schrotschußkrankheit des Steinobstes *(Clasterosporium carpophilum)*.

Mc Cown[3]) konnte durch Bespritzen mit Kupferkalkbrühe die Infektion der Blütenbüschel bei Äpfeln durch *Bacillus amylovorus* beträchtlich herabsetzen.

Versuche zur Bekämpfung der *Phytophthora infestans* an Kartoffeln sind zuerst in den Jahren 1885/86 in Frankreich ausgeführt worden.[4]) Die in der Folgezeit vielfach gemachte Beobachtung, daß auch dann, wenn die Krankheit nicht auftritt, ein höherer Ertrag erzielt werden konnte, läßt sich durch die Feststellung von Schander[5]), die auch neuerdings bestätigt werden konnte, durchaus erklären.

Die Wirksamkeit der Kupferkalkbrühe gegen Phytophthora hat sich immer wieder gezeigt, so daß in Gegenden, in denen die Krankheit regelmäßig auftritt, z. B. in Dänemark, Holland und vielen Gebieten von Nordamerika, die Bespritzung der Kartoffeln eine Maßnahme ist, die sich weitgehend eingeführt hat.[6])

---

[1]) Winkelmann, A., und Holz, W., Beiträge zur Biologie und Bekämpfung des Apfelschorfes (*Fusicladium dendriticum Wallr.)* (Fckl.). Zentralbl. f. Bakt. II. Abt. **92**, 1935, 47—61 und **94**, 1936, 196—215.

[2]) Hurt, R. H., and Schneiderhan, F. J., New methods of bitter rot control *(Glomerella cingulata)*. Virginia Agr. Exp. Stat. Bull. **254**, 1927, 22 S.

[3]) McCown, M., Weak Bordeaux spray in the control of fire blight. Phytop. **23**, 1933, 727—733.

[4]) Prilleux, E., Journ. d'Agric. prat. **52**, 1888, II, 886. Zit. nach Hollrung, M., Mittel zur Bekämpfung der Pflanzenkrankheiten. 3. Aufl. Berlin 1923, S. 222.

[5]) Schander, R., Über die physiologische Wirkung der Kupfervitriolkalkbrühe. Landw. Jahrb. **33**, 1904, 517—584.

[6]) Kölpin Ravn, F., Ferdinandsen, C., Lind, J. en Rostrup, S., Oversight over Haverbrugsplanternes Sygdomme i 1916 og 1917. Tidskrift f. Planteavl. **26**, 1919, 298; Bisby, G. R., and Tolaas, A. G., The use of Bordeauxmixture for spraying potatoes. Minnesota Stat. Bull. **192**, 1920. 4—32; Bonde, R., Potato spraying and dusting experiments. 1929—1931. Maine Agr. Exp. Stat. Bull. **362**, 1932, 177—232.

In zehnjährigen Versuchen von Neuweiler[1]) war die Wirkung der 2%igen Brühe besser als die der 1%igen. Allerdings war der Unterschied nicht erheblich. In Deutschland ist nicht regelmäßig mit größeren Schäden durch Phytophthora zu rechnen, so daß eine allgemeine Durchführung der Bespritzung nicht wirtschaftlich sein würde. Bei wertvollen Frühsorten und in Saatzuchtwirtschaften macht sich infolge des höheren Wertes der Kulturen eine regelmäßige Bespritzung bezahlt. Für eine erfolgreiche Bekämpfung muß 2—3 mal eine 1—2%ige Brühe gespritzt werden. Die erste Bespritzung muß bereits vor dem Auftreten der Phytophthora vorgenommen werden.[2])

Dort, wo die durch *Cercospora beticola* verursachte Blattfleckenkrankheit der Rübe auftritt, wird die Kupferkalkbrühe zur Bekämpfung dieser Krankheit verwendet. Da sie aber nur dann in ausreichendem Maße bekämpft werden kann, wenn die Blätter von dem Fungizid während der Zeit, in der Infektionen stattfinden können, überzogen sind, ist öftere Anwendung erforderlich. Townsend[3]) empfiehlt daher Anwendung der Kupferkalkbrühe alle zwei Wochen vom ersten Auftreten der Blattflecken an bis kurz vor der Ernte. Mori[4]) hält Bespritzungen in Abständen von einer Woche 13—20 mal vom Juni bis September für erforderlich. Schmidt[5]) hat im allgemeinen 5—6 mal während der Vegetationsperiode gespritzt. Greissing, Sečkař und Pollak[6]) erzielten schon mit viermaliger Spritzung von Mitte Juni bis Ende August günstige Ergebnisse. Busits[7]) hatte bei zweimaliger Bespritzung mit Kupferkalkbrühe selbst bei starkem Befall Erfolge. In Spanien reichen nach Schmidt[8]) eine Bespritzung Anfang bis Mitte Juli, eine zweite Mitte August und oft noch eine dritte Mitte September für Bekämpfung der Cercospora aus. Stolze[9]) kommt auf Grund seiner Untersuchungen zu dem Ergebnis, daß drei Behandlungen mit Abständen bis zu 20 Tagen zur Niederhaltung der Krankheit ausreichen. Am wirksamsten waren die Behandlungen in der Zeit vom 20. Juli bis 20. August, und zwar zeigten die Behandlungen kurz vor oder während einer Regenperiode größere Erfolge als solche nach starken Niederschlägen. Schmidt[10]) schließt aus seinen Laboratoriums-

---

[1]) Neuweiler, E., Kartoffelspritzversuche 1916—1925. Landw. Jahrb. d. Schweiz **40**, 1926, 469—515.

[2]) Schlumberger, O., Die Kraut- und Knollenfäule der Kartoffeln. Flugbl. **61** d. Biol. Reichsanst. 4. Aufl. 1934.

[3]) Townsend, C. O., Leaf spot, a disease of the sugar beet. U. S. Dep. Agr. Farmer's Bull. **618**, 1919.

[4]) Mori, G., Difesa anticercosporica. L'industria saccharifera Ital. **20**, 1927, 91.

[5]) Schmidt, E. W., Zur Bekämpfung der Cercosporakrankheit bei Zuckerrüben. Die deutsche Zuckerindustrie **53**, 1928, 1277—1278.

[6]) Greissing, J., Sečkař, F., und Pollak, A., Ein Bekämpfungsversuch der *Cercospora beticola* in der Suranyer Zuckerfabrikswirtschaft im Jahre 1927. Ztschr. f. Zuckerindustrie der tschechoslow. Republik **52**, 1928, 325—327.

[7]) Busits, J., Die Fleckenkrankheit der Zuckerrüben. Halado Gazda Budapest **3**, 1928, 5—7 (ung.).

[8]) Schmidt, E. W., Die Cercosporakrankheit der Rübe in Spanien und die Maßnahmen zu ihrer Bekämpfung. Die deutsche Zuckerindustrie **57**, 1932, 446—448.

[9]) Stolze, K. V., Beiträge zur Biologie, Epidemiologie und Bekämpfung der Blattfleckenkrankheit der Zuckerrübe (*Cercospora beticola Sacc.*). Arb. d. Biol. Reichsanst. **19**, 1931, 335—402.

[10]) Schmidt, E. W., Untersuchungen über die Cercospora-Blattfleckenkrankheit der Zuckerrübe. Ztschr. f. wiss. Biol. u. f. Parasitenkunde **1**, 1928, 100—137.

versuchen, daß Cercosporasporen ziemlich widerstandsfähig gegen Fungizide sind. Tatsächlich werden auch stärkere Brühen als sonst üblich angewendet, und zwar 1,5—2%ige. Bei regelmäßigem stärkerem Auftreten der Cercospora steht die Rentabilität der Bekämpfung mit Kupferkalkbrühe außer Frage. Nach Stolze würde in Deutschland eine alljährliche vorbeugende Bekämpfung der Blattfleckenkrankheit der Rüben bei dem seltenen epidemischen Auftreten im Durchschnitt nicht viel mehr Erträge bringen, die die Bekämpfungskosten mit chemischen Mitteln ausgleichen würden.

Seitdem die Hopfenperonospora *(Pseudoperonospora humuli)* eine bedrohliche Verbreitung (in Deutschland seit etwa 1925) erfahren hat, findet die Kupferkalkbrühe zur Bespritzung des Hopfens in ausgedehntem Maße Verwendung. Welchen Umfang die Bekämpfung der Hopfenperonospora bereits 1928 angenommen hatte, geht daraus hervor, daß allein im bayerischen Hopfenbaugebiet in diesem Jahre 1929 Motorspritzen, 5142 fahrbare und 2337 tragbare Spritzen vorhanden waren. Von insgesamt 12736 ha Hopfen in Bayern wurden 12063 bespritzt. Der ha-Ertrag, der von 450 kg 1924 in dem Peronosporajahr 1925 auf 160 kg gefallen war, stieg im Jahre 1928 auf 550 kg.[1]) Lang und Arker[2]) empfahlen 1927 für den württembergischen Hopfenbau die Anwendung von 1—1,5%iger Kupferkalkbrühe und hielten bei einigermaßen günstiger Witterung 4—5 Spritzungen für ausreichend. Als Spritztermine werden angesetzt: 1. Zur Zeit des Anleitens, 2. bei einer Höhe des Hopfens von 3—4 m, 3. bei einer Höhe von 5—6 m, die 4. und 5. während und nach dem Anflug (Blüte). 1928 geben Lang und Arker[3]) folgende Richtlinien für die Bekämpfung: „Die Stärke der Spritzflüssigkeit beträgt am Anfang und am Schluß 1%, in den Monaten Juni und Juli 1,5—2%. Man beginnt mit dem Spritzen nach dem Anleiten der jungen Triebe. Während einer Kälteperiode im Mai darf nicht gespritzt werden. Die weiteren Spritzungen richten sich teils nach der Witterung, teils nach der Schnelligkeit des Wachstums. Den Zuwachs sollte man nie zu lange ungeschützt lassen. Bis Ende Juli, also kurz vor Anflug, kommt man mit 4—5 maligem Spritzen aus. Um diese Zeit müssen die Pflanzen einen lückenlosen Überzug besitzen. Nach dem Anflug spritzt man je nach Bedarf noch ein- oder zweimal." Korff und Hampp[4]) treten zunächst für die Verwendung einer 1%igen Kupferkalkbrühe ein, jedoch soll der junge Stockaustrieb und der Blütenansatz mit 0,5%iger Brühe bespritzt werden. Die Häufigkeit der Spritzungen soll sich nach Witterungs- und Wachstumsverlauf richten. Zattler[5]) gibt als wichtigste Zeitpunkte für die Spritzungen an: 1. Auftreten der ersten kranken Bodentriebe im Frühjahr, 2. Auftreten der

---

[1]) Zattler, F., Die Leistungen der Hopfenpflanzer in Bayern in den Jahren 1927 und 1928 auf dem Gebiete der Krankheits- und Schädlingsbekämpfung. Mitt. d. deutsch. Hopfenbauverbandes, 1929, Heft 2.

[2]) Lang, W., und Arker, H., Beobachtungen über die Hopfenperonospora im Jahre 1926. Nachrichtenbl. f. d. Deutsch. Pflanzenschutzdienst **7**, 1927, 13—15.

[3]) Lang, W., und Arker, H., Der falsche Mehltau des Hopfens. Erfahrungen im Jahre 1927. Nachrichtenbl. f. d. Deutsch. Pflanzenschutzdienst **8**, 1928, 29—31.

[4]) Korff, G., und Hampp, H., Die Bekämpfung der Peronospora an Hopfen. Flugbl. **50** der Bayer. Landesanst. f. Pflanzenbau u. Pflanzenschutz. 1. Aufl. München 1927.

[5]) Zattler, F., Die Peronosporakrankheit des Hopfens. Arb. d. Bayer. Landesanst. f. Pflanzenbau u. Pflanzenschutz. Heft 5, 1928.

ersten kranken Seitentriebe, 3. Zeit der Blütenbildung und 4. die Ausdoldungsperiode. Korff, Zattler und Hampp[1]) geben später an, daß im allgemeinen mit 1%igen, in regenreichen Zeiten mit 1—2%igen Brühen zu spritzen ist. Während der frühesten Jugendentwicklung und zu Beginn der Blüte wird die Verwendung einer 0,5%igen Brühe angeraten. Kurz vor der Ernte soll die Konzentration 1% nicht übersteigen. Angesichts der Tatsache, daß von manchen Hopfenpflanzern bis zu 20 mal gespritzt wurde, erklärt Zattler, daß zehn Spritzungen bei richtiger Wahl der Spritztermine genügen, und daß in Jahren mit normaler Witterung sich die Zahl voraussichtlich verringern läßt. Seit 1930 wird von der bayerischen Hopfenforschungsstelle allgemein die Verwendung 1%iger Brühen empfohlen, da sich gezeigt hat, daß auch die Blüte keine Schädigung dadurch erleidet. Die unter den Hopfenbauern zum Teil vertretene Meinung, daß man durch konzentriertere Brühen die Zahl der Spritzungen verringern und vor allem auch mit den Spritzungen später beginnen könnte, veranlaßte Zattler und Weigand[2]) zu entsprechenden Versuchen. Bei diesen Versuchen wurden bei 6 maliger Bespritzung mit 1%iger und einmaliger Bespritzung vor der Ernte mit 0,5%iger Kupferkalkbrühe die besten Erfolge erzielt.

Zur Bekämpfung der Kiefernschütte *(Lophodermium pinastri)* wird die zweimalige Anwendung einer 1%igen Kupferkalkbrühe in der Zeit von Mitte Juli bis Ende August empfohlen.[3])

Die Kupferkalkbrühe hat sich ferner als wirksam erwiesen gegen: den falschen Mehltau *(Peronospora spec.)* der Gemüse- und Zierpflanzen, die Blattfallkrankheit der Stachel- und Johannisbeere *(Pseudopeziza ribis)*[4]), den amerikanischen Stachelbeermehltau *(Sphaerotheca mors uvae)*, Blattfleckenkrankheiten an Obstbäumen, Beerensträuchern, Tabak, Gemüse und Zierpflanzen, die durch Pilze der Gattungen *Alternaria, Cercospora, Colletotrichum*[5]), *Entomosporium, Gloeosporium, Heterosporium, Mycosphaerella, Phyllosticta, Septoria*[6]), *Stigmatea* u. a. hervorgerufen werden.[7])

Die Ansichten, ob auch der Spargelrost *(Puccinia asparagi)* durch Bespritzung mit kupferhaltigen Mitteln bekämpft werden soll, sind noch geteilt. Gassner

---

[1]) Korff, G., Zattler, F., und Hampp, H., Die Bekämpfung der Peronospora am Hopfen. Flugbl. **50** der Bayer. Landesanst. f. Pflanzenbau u. Pflanzenschutz. 5. Aufl. München 1928.

[2]) Zattler, F., und Weigand, K., Über Konzentration der Kupferkalkbrühe, Zeitpunkt und Häufigkeit der Bespritzungen bei der Bekämpfung der Peronosporakrankheit des Hopfens. Prakt. Blätter f. Pflanzenbau u. Pflanzenschutz **11**, 1933/34, 57—68.

[3]) v. Tubeuf, C., Die Schüttekrankheit der Kiefer und ihre Bekämpfung. Flugbl. **8** d. Biol. Reichsanst. 4. Aufl. 1933.

[4]) Adam, D. B., and Pescott, R. T. M., Strawberry culture. Fungus diseases and insect pests. Journ. Dep. Agr. Victoria **50**, 1932, 21—25; Blodgett, E. C., The anthracnose of currant and gooseberry caused by *Pseudopeziza ribis* Phytop. **26**, 1936, 115—152.

[5]) Böning, K., Die Bekämpfung der Brennfleckenkrankheit des Tabaks *(Colletotrichum tabacum)* durch Beizung des Samens und vorbeugende Behandlung der Pflanzen mit chemischen Mitteln. Prakt. Blätter f. Pflanzenbau u. Pflanzenschutz **10**, 1932, 89—106.

[6]) Böning, K., Versuche zur Bekämpfung der Septoria-Blattfleckenkrankheit des Selleries mit chemischen Mitteln. Prakt. Blätter f. Pflanzenbau u. Pflanzenschutz **11**, 1933/34, 231—237.

[7]) Winkelmann, A., Erprobte Mittel gegen Pilzkrankheiten. Flugbl. **74** der Biol. Reichsanstalt. 9. Aufl. 1937.

und Hassebrauk[1]) sind der Meinung, daß eine Bekämpfung mit Kupferkalkbrühe ohne nennenswerten Erfolg ist, wenn auch in sehr bescheidenen Grenzen ein Schutz von Neuinfektion geboten wird. Wenn von praktischer Seite das Gegenteil behauptet wird, so liegen nach Ansicht von Gassner und Hassebrauk offenbar subjektive Beobachtungsfehler vor, die darauf beruhen, daß die mit Kupferpräparaten behandelten Parzellen durch ein satteres Grün ausgezeichnet sind. Hülsenberg[2]) dagegen weist darauf hin, daß es nicht allein darauf ankomme, den Krankheitserreger abzutöten, sondern daß es wesentlich sei, die Spargelpflanzen länger grün zu halten. Bei seinen Versuchen konnte er erreichen, daß die Pflanzen 1—2 Monate länger grün blieben.

Eine insektizide Wirkung kommt der Kupferkalkbrühe im allgemeinen nur in geringem Maße zu. Goethe[3]) hatte gute Erfolge mit Kupferkalkbrühe gegen Goldafter- und Ringelspinnerraupen erzielt. Dudley und Wilson[4]) berichten über Wirksamkeit gegen *Empoasca mali*, Poos und Deemer[5]) über solche gegen *Empoasca fabae*. Auch Trappmann und Nitsche[6]) konnten bei der Stabheuschrecke *(Carausius [Dixippus] morosus)* und bei der Seidenraupe *(Bombyx mori)* eine starke insektizide Wirkung feststellen. Meist reicht aber die insektizide Wirkung der Kupferkalkbrühe nicht aus, so daß ihr zur gleichzeitigen Bekämpfung tierischer Schädlinge besondere Insektizide zugesetzt werden.

Kupfersodabrühe, Burgunderbrühe erhält man durch Zugabe von Sodalösung zu Kupfervitriollösung. Die eintretende Reaktion entspricht der Gleichung

$$10CuSO_4 \cdot 5H_2O + 16Na_2CO_3 \cdot 10H_2O = 10CuO \cdot 4CO_2 + 10Na_2SO_4 + 12NaHCO_3.$$

Danach kommt auf 1,83 Teile Kristallsoda 1 Teil Kupfervitriol.[7]) Mond und Heberlein[8]) haben das Verhältnis 1,06 : 1 gewählt. Bei dem Verhältnis 1,83 : 1 entsteht ein dicker flockiger, blauer, erst allmählich in grünes $CuCO_3 \cdot Cu(OH)_2$ (Malachit) übergehender Niederschlag. Nach Butler[9]) bildet sich in Burgunderbrühe 1,5 : 1 Malachit ($CuCO_3 \cdot Cu(OH)_2$), bei 1 : 1 Kupferlasur ($2\,CuCO_3 \cdot Cu(OH)_2$). Nach dem Verhältnis 1,06 : 1 hergestellte Brühen enthalten Gemische zunächst

---

[1]) Gaßner, G., und Hassebrauk, K., Beiträge zur Kenntnis des Spargelrostes. Gartenbauwiss. **8**, 1934, 455—476; dies., Über Spargelrost und seine Bekämpfung. Dtsch. Landw. Presse **61**, 1934, 215—216.

[2]) Hülsenberg, H., Die Bekämpfung des Spargelrostes *(Puccinia asparagi D. C.)* in der Prov. Sachsen. Ztschr. f. Pflanzenkrankh. **45**, 1935, 97—111.

[3]) Goethe, R., Wirkung des Kupferkalkes gegen pflanzliche und tierische Schädlinge. Bericht d. kgl. Lehranst. f. Obst- u. Weinbau Geisenheim 1889/90, S. 29—30.

[4]) Dudley, J. E., and Wilson, H. F., Combat potato leaf hopper with Bordeaux. Wisconsin Stat. Bull. **334**, 1921.

[5]) Poos, F. W., and Deemer, R. B., Is the absorption of copper by certain crop plants influenced by climatic, soil and other factors? Journ. Econ. Entom. **26**, 1933, 648.

[6]) Trappmann, W., und Nitsche, G., Beiträge zur Giftwertbestimmung und zur Kenntnis der Giftwirkung von Arsenverbindungen. Mitt. d. Biol. Reichsanstalt, Heft **46**, 1933, 61—89.

[7]) Pickering, Kupferkarbonate u. komplexe Kupferkarbonate. Journ. Chem. Soc. **95**, 1909, 1409. Chem. Ztrbl. 1909 II 1205.

[8]) Mond, R. L., und Heberlein, C., Chemie d. Burgundmischung. Journ. Chem. Soc. **115**, 1919, 1908. Chem. Ztrbl. 1920 I 698.

[9]) Butler, O., and Doran, W. L., Spray solutions and the control of Apple scab. New Gampshire Stat. Bul. **36**, 1928

kolloidaler, aber bald kristallin und damit unbrauchbar werdender Salze. Brühen, die sich von den oben angegebenen Verhältnissen sehr entfernen, z. B. 0,5 : 1 oder 1,84 : 1 können nach Butler[1]) Pflanzenschädigungen hervorrufen. Eine Brühe 1 : 1 ist nach Butler anfangs sauer, wird aber beim Stehen in offenem Behälter neutral und läßt sich durch Zusatz von Zitronensäure oder Weinsäure dauernd haltbar machen. Die fungizide Wirkung kommt der der Kupferkalkbrühe gleich. Neben der leichteren Herstellung hat die Kupfersodabrühe den Vorteil, daß sie auf den behandelten Pflanzen keine Spritzflecken hinterläßt. Sie eignet sich daher besonders für die Behandlung von Zierpflanzen. Außerdem werden die Düsen der Spritzgeräte nicht verstopft. Als Nachteile sind zu nennen: größere Möglichkeit von Blattverbrennungen, geringere Haltbarkeit und die Unmöglichkeit, zur gleichzeitigen Bekämpfung beißender Insekten Arsenmittel hinzusetzen zu können. Allerdings soll in Südfrankreich die Kupfersodabrühe mit Blei- und Kalziumarsenat gemischt verwendet werden. Die Brühe wird in Holland als Spezialmittel gegen den amerikanischen Stachelbeermehltau empfohlen.[2]) Murphy[3]) beobachtete jedoch bei der Anwendung der Burgunderbrühe zur Bekämpfung des amerikanischen Stachelbeermehltaus starke Verbrennungen. In Holland wird die Kupfersodabrühe auch zur Bekämpfung der Phytophthora viel verwendet.[4])

Nach einer Werbeschrift der Solvay & Comp., Milano[5]), hat der Verbrauch der Burgunderbrühe zur Bekämpfung der Peronospora erheblich zugenommen. So sollen im Jahre 1932 in Frankreich 48200000 hl Burgunderbrühe im Weinbau angewendet sein gegen 19700000 hl im Jahre 1924. In Algerien stieg der Verbrauch von 2900000 hl 1928 auf 5544000 hl 1934.

Burgunderpulver besteht aus Kupfersulfat und Natriumkarbonat. Es soll nach englischen Normen ein britisches Standardsieb von 30 Maschen (B. S. S. 410/1931) vollständig passieren, soll kein wasserlösliches Kupfer und nicht mehr als 2% Alkalität, berechnet als Natriumkarbonat, bei Prüfung nach Vorschrift aufweisen.[6])

Bei der Anwendung der Kupferalaun- oder Martinibrühe hat sich gezeigt, daß das Kupfervitriol bis zur Hälfte ohne Beeinträchtigung der Wirkung durch Alaun ersetzt werden kann.[7]) Die Haftfähigkeit wird durch den Alaunzusatz wesentlich erhöht. Eine größere Verbreitung hat diese Brühe ebenso wie

---

[1]) Butler, O., Burgundy mixture. New Hampshire Stat. Bul. **256**, 1933, 16.

[2]) Middelen tegen plantenziekten en schadelijke dieren in land- en tuinbouw. Verslagen en Mededeelingen van den Plantenziektenkundigen Dienst, Nr. 43.

[3]) Murphy, P. A., Experiments on the control of American gooseberry mildew 1925—1929. Irish Dep. Agric. **29**, 1930, 188—204.

[4]) Schander, R., und Staar, G., Untersuchungen über die Bekämpfung der durch *Phytophthora infestans* hervorgerufenen Kraut- und Knollenfäule der Kartoffeln unter besonderer Berücksichtigung der kupferhaltigen Stäubemittel. Arb. d. Kartoffelbauges. Heft 33, 1933.

[5]) Il Trattamento della Peronospora della Vite. Soc. Solvay & Comp. Milano, Via Principe Umberto 12.

[6]) Normung von Schädlingsbekämpfungsmitteln in England. Pflanzenschutz und Schädlingsbekämpfung **1**, 1934, 147—148.

[7]) Wortmann, J., Untersuchungen über *Plasmopara viticola* de By. Wein und Rebe **1**, 1919, 99.

eine solche, bei der das Kupfersulfat bis zur Hälfte durch das billigere Aluminiumsulfat ersetzt wurde, nicht gefunden.[1]) Versuche mit Brühen, in denen das Kupfersulfat ganz oder teilweise durch Zinksulfat ersetzt wurde, zeigten bei der Peronosporabekämpfung befriedigende Ergebnisse. Roberts und Pierce[2]) hatten mit einer Brühe, die auf 100 l Wasser 800 g Zinksulfat und dieselbe Menge gelöschten Kalk enthielt, gute Erfolge bei der Bekämpfung von *Bacterium pruni*, bei schwächerem Befall war die Brühe auch gegen *Cladosporium carpophilum* und *Sclerotinia fructicola* an Pfirsich genügend wirksam. Als besonderer Vorteil wird hervorgehoben, daß auch bei Anwendung einer Brühe von doppelter Stärke keine Beschädigungen an Blättern und Früchten hervorgerufen wurden. Kadow und Anderson[3]) beobachteten an Ben Davis-Äpfeln durch Zinksulfat fast ebenso starke Verbrennungen wie durch Kupfersulfat. Bleiarsenat, der Zinkkalkbrühe zugesetzt, verursachte weniger Schäden, als wenn es allein oder mit Schwefelkalkbrühe verspritzt wurde. Dieselbe Feststellung machten Kadow und Anderson[4]), die diese Tatsache darauf zurückführen, daß das Zinksulfat wasserlösliches Arsen bindet. Sie empfehlen daher, Zinksulfat den Bleiarsenbrühen bei der Spritzung von Pfirsichen zuzusetzen, um Verbrennungen zu vermeiden. Im übrigen schreiben sie dem Zinksulfat keine fungizide oder bakterizide Wirkung zu. Gregory[5]) berichtet von guten Erfolgen mit Zinksulfatkalkbrühen bei der Bekämpfung von *Phytomonas woodsii* an *Dianthus caryophyllus*.

Die Kupferammoniakbrühe, auch als Eau céleste oder Azurin bezeichnet, wird durch Zugabe von Ammoniak im Überschuß zu Kupfersulfatlösung hergestellt. Dabei entsteht das komplexe Kupramminsulfat $Cu(NH_3)_4 \cdot SO_4 + H_2O$, das beim Eindunsten seiner Lösung unter Bildung von $CuSO_4 \cdot 2\,Cu(OH)_2$, $(NH_4)_2SO_4$ und NH_3 zerfällt. Die Brühe ist zwar etwas weniger wirksam als die Kupferkalkbrühe[6]), doch verursacht sie ebenfalls weniger Spritzflecke und wird daher bei Zierpflanzen angewendet. Auch Verstopfungen der Spritzgeräte sind nicht zu befürchten. Die Brühe hat aber eine mangelhafte Regenbeständigkeit und verursacht leicht Verbrennungen. Nach Hollrung[7]) hat sie sich gegen *Cladosporium citri* bewährt. In Amerika ist die Brühe durch Zusatz von Seife verstärkt und zur gleichzeitigen Bekämpfung von Pilzen und Blattläusen verwendet worden.

Die Kupferkarbonatammoniaklösung, Cuprammincarbonat, $(Cu(NH_3)_2 CO_3)$ soll weniger leicht Verbrennungen als die Kupferammoniakbrühe er-

---

[1]) Müller, K., Ber. d. Hauptstelle f. Pflanzenschutz in Baden für die Jahre 1915—1918. Verlag Ulmer. Stuttgart 1919.

[2]) Roberts, J. W., and Pierce, L., Zinc-lime: a fungicide for the peach. Phytop. **22**, 1932, 415—427.

[3]) Kadow, K. J., and Anderson, H. W., The relation of zinc sulphate to injury from peach and apple sprays in the 1935 season. Phytop. **26**, 1936, 94.

[4]) Kadow, K. J., and Anderson, H. W., The value of zinc sulphate as a peach spray ingredient. Phytop. **25**, 1935, 22—23.

[5]) Gregory, Peach spray on carnations. Flor. Rev. **68**, 1931, 29.

[6]) Middelen tegen plantenziekten en schadelijke dieren in land- en tuinbouw. Verslagen en Mededeelingen van den Plantenziektenkundigen Dienst te Wageningen, Nr. 43. 2. Aufl. 1930.

[7]) Hollrung, M., Die Mittel zur Bekämpfung der Pflanzenkrankheiten. 3. Aufl. Berlin 1923, S. 204.

geben.[1]) Das Mittel ist früher unter dem Namen Cupram viel in den Vereinigten Staaten von Nordamerika verwendet worden.

„Cheshunt compound" wird in England zur Desinfektion von Anzuchterde (S. 169) verwendet. Die Lösung wird folgendermaßen hergestellt. 31 g einer Mischung von Kupfervitriol und Ammoniumkarbonat (2 : 11) werden in 10 l Wasser gelöst. Das selbst bereitete Salzgemisch soll 24 Stunden in verschlossenem Behälter stehen und darauf zunächst in dem zum Sieden erhitzten zehnten Teil des Wassers gelöst werden, wodurch man anscheinend bestimmte Umsetzungen der Salze erreichen will. Cheshunt compound soll nicht weniger als 3,8 % Cu enthalten.

Basisches Kupferkarbonat, Malachit, $CuCO_3 \cdot Cu(OH)_2$ ist früher als Trockenbeizmittel viel verwendet worden (S. 222). Zacher und Kunike[2]) stellten gute Wirksamkeit des Mittels gegen den Kornkäfer fest. Auch als Bodendesinfektionsmittel und als Mittel gegen die Mittelmeerfruchtfliege ist die Verbindung empfohlen worden.[3]) In den Vereinigten Staaten von Nordamerika unterscheidet man Präparate mit verschiedenem Kupfergehalt, z. B. 50, 20 und 18%. Als Streckmittel dient meistens Gips. Auf Bentonit wird nach einem amerikanischen Patent Kupferkarbonat aus einer ammoniakalischen Lösung durch Verjagen des Ammoniaks als feiner Überzug niedergeschlagen.[4]) Der Wirkungsgrad ist außer vom Kupfergehalt von der Feinheit der Präparate abhängig. Diese sollen in wäßriger Aufschwemmung ein 200-Maschensieb zu 99% durchlaufen. Über die Haftfähigkeit von Kupferkarbonat verschiedenen Feinheitsgrades hat Hilgendorff[5]) berichtet.

Sowohl das neutrale als auch das basische Kupferazetat haben für Pflanzenschutzzwecke Verwendung gefunden. Die Lösungen haben den Vorteil, daß sie leicht herzustellen sind, sich lange halten, gute Wirkung zeigen und die Spritzgeräte nicht verstopfen. Auf den Blättern sind sie kaum sichtbar. Das basische Salz ist zuerst 1889 von Beucker[6]), das neutrale nach Chuard und Dusserre[7]) in Frankreich seit 1892 gegen *Plasmopara viticola* verspritzt worden. Galloway[8]) hatte mit einer 1,13%igen Lösung des neutralen Salzes gegen *Guignardia Bidwellii* (black rot) dieselben Erfolge wie mit einer 3,4%igen Kupferkalkbrühe. Nach

---

[1]) Hollrung, M., Die Mittel zur Bekämpfung der Pflanzenkrankheiten. 3. Aufl. Berlin 1923, S. 242.

[2]) Zacher, F., und Kunike, G., Beiträge zur Kenntnis der Vorratsschädlinge. 5. Beitrag. Untersuchungen über die insektizide Wirkung von Oxyden und Karbonaten. Arb. d. Biol. Reichsanst. **18**, 1931, 201—231.

[3]) Miller, R. L., and McBride, O. C., Experiments with copper carbonate, lead arsenate, and other compounds against the Mediterranean fruit fly in Florida. Journ. econ. Ent. **24**, 1931, 1119—1131.

[4]) Amerik. Pat. 1853397. Siehe Chem. Ztrbl. 1934, II, 2434.

[5]) Hilgendorff, G., Über die Bestimmung der Haftfähigkeit von Trockenbeizmitteln. Fortschr. d. Landw. **3**, 1928, 725—729.

[6]) Beucker, Traitement du mildiou. Prog. Agric. et Vitic. **12**, 1889, 90—94.

[7]) Chuard, et Dusserre. Sur les verdets employés dans la lutte contre le mildiou. Agric. Vaud. **17**, 1904, 291—297.

[8]) Galloway, B. T., Experiments in the treatments of plant diseases. Journ. Mycology **7**, 1894, 12—16.

Hollrung[1]) hat sich das neutrale Salz in Amerika 1,25%ig gegen *Phytophthora infestans* als wirksam erwiesen. Im allgemeinen wird dem neutralen Salz der Vorzug gegeben, obwohl das basische besser haftet. Nach Butler und Smith[2]) kann die Haftfähigkeit durch Zusatz von 0,05% Gelatine wesentlich verbessert werden. In Deutschland haben Kupferazetatlösungen als Mittel zur Bekämpfung von Pflanzenkrankheiten bisher keine Verbreitung gefunden. Der Grund wird wahrscheinlich darin liegen, daß die Ergebnisse der angestellten Versuche nicht immer befriedigend waren.[3]) Außerdem ist der Preis der Kupferazetatlösungen höher als der der Kupferkalk- und Kupfersodabrühen.[4])

In Amerika wird neuerdings das „red copper oxide" bezeichnete Cuprooxyd, Kupferoxydul, Cu_2O, ein schweres ziegel- bis violettrotes Pulver als Beiz-, Spritz- und Stäubemittel verwendet. Nach Horsfall und Hamilton[5]) erwies sich das Mittel als wirksam gegen Apfelschorf, Braunfleckenkrankheit der Tomate, Rosenmehltau, Schwarzfleckenkrankheit und Anthraknose der Schneebeere. Verschiedentlich zeigten sich bei der Anwendung Schäden an Pflanzen, die aber nicht so stark wie die bei der Anwendung von Kupferkalkbrühe beobachteten waren. Außerdem konnten sie durch Zusatz von Kalk und Baumwollsaatöl vermieden werden. Cuprooxyd hat eine gute Regenbeständigkeit. Nach Ansicht von Horsfall und Hamilton ist das Cuproion wirksamer als das bisher meist zur Anwendung gekommene Cupriion.

Im Pflanzenschutz sind weitere Cu-Verbindungen versuchsweise angewendet worden, ohne daß sie Bedeutung erlangt haben. Zu nennen sind: Kupferrhodanid[6]), Kupferchlorid, Kupferstearat als Ersatz für Kupferkalkbrühe; Kupferoxalat[7]), Kupferlactat, basisches Kupferchlorür[8]) als Beizmittel; ferner Kupferzyanid, Kupferthiozyanat, Kupferresinat[9]), Kupferphosphat, Ammoniumkupfersilikat (Coposit)[10]). Als Bekämpfungsmittel gegen Hederich und Ackersenf ist ein kupferchloridhaltiges Mittel unter der Bezeichnung Obranit und ein Kupfernitrat enthaltendes als Raphanit bekannt.

---

[1]) Hollrung, M., Die Mittel zur Bekämpfung der Pflanzenkrankheiten. 3. Aufl. Berlin 1923, S. 248.

[2]) Butler, O., and Smith, T. O., On the use of the acetates of copper as fungicides. Phytop. **12**, 1922, 279—289.

[3]) Fischer, Mittel zur Bekämpfung der Peronospora und des Oidiums der Rebe. Ber. d. Staatl. Lehranst. Geisenheim, 1907, 22—23.

[4]) Hollrung, M., Die Mittel zur Bekämpfung der Pflanzenkrankheiten. 3. Aufl. Berlin 1923, S. 248.

[5]) Horsfall, J. G., Newhall, A. G., and Gutermann, C. E. F., Dusting miscellaneous seeds with red copper oxide to combat damping-off. New York Stat. Agr. Exp. Stat. Bull. **643**, 1934; Hamilton, J. M., Some fungicidal possibilities of red copper oxide. Phytop. **25**, 1935, 21.

[6]) Paillot, A., und Pussard, R., Über den Gebrauch von Kupferrhodanid in der Landwirtschaft. Rev. Viticult. **72**, 1930, 483—485.

[7]) Washington State Coll. Agric. Exp. Stat. Bull. **229**, 1928, 38. annual report.

[8]) Schwaebel, F. H., Kupferhaltige Trockenbeizen. Ztschr. f. Pflanzenkrankh. u. Pflanzenschutz **40**, 1930, 113—117.

[9]) De Ong, E. R., Fungicidal value of pine-tar oil and copper resinate. Phytop. **22**, 1932, 861—864.

[10]) Paole, R. F., Effects of some copper compounds on the control of *Bacterium pruni* and on the peach tree. Phytop. **26**, 1936, 105.

Auch bei den kupferhaltigen Spritzmitteln hat man versucht, sie in kolloidale Form zu bringen. Die flüssigen kolloidalen Mittel haben aber keine Bedeutung erlangt, da der Preis und die Transportkosten zu hoch waren.

Zur bequemeren Herstellung von kupferhaltigen Brühen ist in den letzten Jahren eine große Zahl von Handelspräparaten auf dem Markt erschienen. Zunächst bestanden diese Präparate vielfach aus einem Gemisch von Kupfersulfat und Kalk oder Soda. Neben der bequemeren Herstellung sollte in vielen Fällen durch möglichst feine Verteilung eine bessere Wirkung erzielt oder es sollte die Gefahr von Verbrennungen herabgesetzt werden. In USA. bereitet man sich derartige Mittel vielfach selbst, z. B. „copper lime dust" aus 20 Teilen Kupfersulfatmonohydrat und 20 Teilen Kalkhydrat, ferner die gleiche Mischung mit 25 Teilen Kalziumarsenat (40 %), weiter ähnliche Mischungen mit 10 % Nikotinsulfat. Den Gemischen haftet der Nachteil des schnellen Überganges des Kalkhydrats in Karbonat an, der bei warmem feuchtem Wetter in wenigen Stunden, bei trockenem Wetter in einigen Tagen vor sich geht.

Neuerdings sind eine Reihe von Kupferpräparaten in den Handel gekommen, die als wirksamen Bestandteil Kupferoxychlorid $3\,CuO \cdot CuCl_2 \cdot H_2O$, ein hellgrünes, wasserunlösliches Pulver von nicht immer ganz einheitlicher Zusammensetzung enthalten. Diese Mittel haben den Vorteil, daß die mit ihnen angesetzten Brühen keinen Kalkzusatz erfordern, leicht anzurühren sind, weniger leicht Verbrennungen als andere Kupfermittel hervorrufen, sich mit Emulsionen von Obstbaumkarbolineum mischen lassen, sich mit alkaliempfindlichen Mitteln, wie z. B. Pyrethrum besser vertragen und auch im Preise nicht so hoch wie andere Fertigpräparate sind. Als einziger Nachteil ist zu nennen, daß die Mittel mit saurem Tabakextrakt, mit Schweinfurtergrün und anderen schwachsauren Substanzen nicht gemischt werden können.

Zur gleichzeitigen Durchführung mehrerer Bekämpfungsmaßnahmen werden den kupferhaltigen Mitteln vielfach andere zugesetzt, vor allem als Insektizide Kalzium- und Bleiarsenat. Aber auch kompliziertere Mischbrühen, die neben Kupfer Arsen, Nikotin und Schmierseife enthalten, haben sich bewährt. Auch mit seifenfreien Ölemulsionen (Baumspritzmittel) sind Kupferkalkbrühe und andere kupferhaltige Verbindungen mischbar. Bei Zugabe von Seife zur Kupferkalkbrühe muß man immer mit der Bildung von unlöslichem fettsaurem Kalzium rechnen.

Fertigpräparate, die wirksame Substanzen gegen pilzliche und tierische Schädlinge enthalten, werden als kombinierte Mittel bezeichnet.

Auch kupferhaltige Mittel wendet man als Pulver an. In Amerika wird wasserfreies feingepulvertes Kupfersulfat (etwa 9 kg auf 1 ha) zur Bekämpfung von Schnecken empfohlen. Eine besondere Bedeutung kommt dem Kupfersulfat in trockener Form bei der Bekämpfung der Heidemoorkrankheit (Urbarmachungskrankheit) zu.[1]) Es wird dabei in der sog. „Schneeform" in Mengen von 50—150 kg je ha angewendet. Für die Bekämpfung von Krankheiten wurden die kupferhaltigen Stäubemittel zunächst meist aus wasserfreiem Kupfersulfat und Kalk-

[1]) Rademacher, B., Die Heidemoorkrankheit (Urbarmachungskrankheit). Flugbl. **137** der Biol. Reichsanst. 1. Aufl. 1935.

staub hergestellt. In den letzten Jahren ist eine große Zahl von Fertigpräparaten in den Handel gekommen, die zum Teil eine andere Zusammensetzung haben. Da die kupferhaltigen Stäubemittel besonders stark den Witterungseinflüssen unterliegen, ist es durchaus verständlich, wenn die Berichte über die Wirksamkeit solcher Mittel sehr verschieden lauten. So berichtet Neuweiler[1]), daß sich Stäubemittel bei seinen Versuchen zur Bekämpfung der Phytophthora nicht bewähren. Auch bei Versuchen in Dänemark[2]) erreichte das verwendete Kupferstäubemittel Pota nicht die Wirkung der Kupferkalkbrühe. Schander und Staar[3]) sind dagegen der Ansicht, daß kupferhaltige Stäubemittel, nach Verbesserung einiger physikalischer Eigenschaften und wenn eine Senkung der Preise der Fertigpräparate um etwa 50% eingetreten ist, eine bedeutende Rolle bei der Bekämpfung der Phytophthora spielen werden. Stolze[4]) kommt auf Grund seiner Versuche zur Bekämpfung der Blattfleckenkrankheit der Rübe *(Cercospora beticola)* zu dem Ergebnis, daß das Spritz- und Stäubeverfahren bei der Bekämpfung dieser Krankheit einander gleichwertig sind. Le Clerg[5]) hatte mit Stäubemitteln nicht dieselben guten Ergebnisse wie mit Spritzmitteln. Auch bei der Bekämpfung der Peronospora an Reben steht die Wirkung der Stäubemittel der der Spritzmittel nach, selbst wenn die Stäubemittel öfters angewendet werden. Stäubemittel werden daher in Deutschland zur Bekämpfung der Peronospora nur als Zwischenbehandlungsmittel empfohlen, d. h. es kann zwischen zwei Spritzungen eine Bestäubung eingeschoben werden.[6]) Bei der Bekämpfung der Wildfeuerkrankheit des Tabaks *(Pseudomonas tabaci)* und der Blattfleckenkrankheit des Selleries *(Septoria apii)* war die Wirkung der Stäubemittel nach Böning[7]) genau so gut wie die der Spritzmittel. Auch bei der Bekämpfung des Fusikladiums sind mit kupferhaltigen Stäubemitteln gelegentlich durchaus befriedigende Erfolge erzielt worden. Doch bringt die Anwendung von Stäubemitteln an einzelstehenden Bäumen bei dem augenblicklichen Stand der Technik noch besondere

[1]) Neuweiler, E., Kartoffelspritzversuche 1916—1925. Landw. Jahrb. d. Schweiz. **40**, 1926, 469—515.

[2]) v. Rathlef, H., Schwedische und dänische Beobachtungen über Krankheitsanfälligkeit, Ausgeglichenheit der Knollen und Reifezeit einiger Kartoffelsorten. Fortschr. d. Landw. **4**, 1929, 632—634.

[3]) Schander, R., und Staar, G., Untersuchungen über die Bekämpfung der durch *Phytophthora infestans* hervorgerufenen Kraut- und Knollenfäule der Kartoffeln mit besonderer Berücksichtigung der kupferhaltigen Stäubemittel. Arb. d. Kartoffelbauges. Heft 33, 1930, 138 S.

[4]) Stolze, K. V., Beiträge zur Biologie, Epidemiologie und Bekämpfung der Blattfleckenkrankheit der Zuckerrübe *(Cercospora beticola Sacc.)*. Arb. d. Biol. Reichsanst. **19**, 1931, 305—402.

[5]) Le Clerg, E. L., Dusting and spraying experiments for the control of sugarbeet leaf spot in Southern Minnesota. Phytop. **25**, 1935, 235—243.

[6]) Zillig, H., Der falsche Mehltau (Peronospora) des Weinstocks und seine Bekämpfung. Flugbl. **41** d. Biol. Reichsanst. 5. Aufl. 1932; Müller, K., und Sleumer, H., Biologische Untersuchungen über die Peronosporakrankheit des Weinstocks. Landw. Jahrb. **79**, 1934, 509—576.

[7]) Böning, K., Versuche zur Bekämpfung des Wildfeuers an Tabak mit chemischen Mitteln. Prakt. Blätter f. Pflanzenbau u. Pflanzenschutz **13**, 1935/36, 50—57; ders., Versuche zur Bekämpfung der Septoria-Blattfleckenkrankheit des Selleries mit chemischen Mitteln. Prakt. Blätter f. Pflanzenbau u. Pflanzenschutz **11**, 1933/34, 231—237.

Schwierigkeiten mit sich und führt zu einem übermäßig starken Materialverbrauch. Bei Bekämpfungsversuchen gegen *Alternaria brassicae (Berk.)* konnte Nielsen[1]) mit 2%iger Kupferkalkbrühe den Befall um die Hälfte herabsetzen. Ein Kupferstäubemittel „Himmo" war dagegen unwirksam.

Spritzen mit Kupferkalkbrühe und Stäuben mit Kupferkalkpulver ergab bei den Versuchen von Dudley und Fluke[2]) keinen Unterschied bei der Bekämpfung von *Empoasca mali* an Kartoffeln. Boyd[3]) gibt aber den Spritzmitteln den Vorzug bei der Bekämpfung dieses Schädlings. Bei den von Moore und Wheeler[4]) in den Jahren 1927 und 1928 in 22 Betrieben durchgeführten Versuchen ergab Spritzen mit Kupferkalkbrühe um die Hälfte höhere Mehrerträge als das Bestäuben mit Kupferkalkpulver.

Über die unter Umständen ungünstige Einwirkung von kupferhaltigen Mitteln auf die allgemeine Entwicklung der Pflanze ist bereits an anderer Stelle (S. 340) berichtet worden. Vielfach rufen kupferhaltige Mittel an Pflanzen Verbrennungen hervor, die von manchen Seiten auch als „Verbräunungen" bezeichnet werden.

Diese nachteilige Wirkung von kupferhaltigen Mitteln hat dazu geführt, daß z. B. in den Vereinigten Staaten von Nordamerika diese Mittel im Obstbau nur noch eine verhältnismäßig geringe Rolle spielen, und auch in Deutschland verzichtet man vielfach zu gewissen Zeiten in manchen Gegenden auf ihre Anwendung. Im Weinbau treten diese Verbrennungen in der Hauptsache im Jugendstadium der Blätter ein. Man sucht sie dadurch zu vermeiden, daß man die erste Spritzung mit Brühen geringer Konzentration durchführt. Die jungen Apfelblättchen sind nach Loewel[5]), wenn sie nicht durch Frost, phenolreiche Karbolineen oder Insekten geschädigt sind, gegen Kupfer nicht besonders empfindlich. Dagegen werden die freistehenden Blütenstiele leicht geschädigt, so daß die Stiele vertrocknen und die Blüten abgeworfen werden. Nach Kotte[6]) äußern sich die Schäden an den Blättern von Kern- und Steinobst in ganz verschiedener Form. Bei Kernobst treten braune eintrocknende Flecken hervor, die sich oft mitten auf der Blattfläche, manchmal auch am Rande, befinden. Wenn die Flecken über eine gewisse Größe hinausgehen, wird das Blatt abgeworfen. Während bei Kernobst die Verbrennungsschäden erst 1—2 Wochen nach der Spritzung auftreten, zeigen sie sich an jungen Rebblättern unmittelbar nach der Spritzung. Bei Steinobst, Mirabellen, Pflaumen, Zwetschen und einigen Kirschensorten beginnt die Schädigung mit zahlreichen kreisrunden Flecken auf der Blattfläche, die im durchfallenden Licht aufgehellt und gelblichgrün erscheinen. Das Blattgewebe trocknet an diesen Stellen bald ein und fällt heraus,

---

[1]) Nielsen, N. J., Forsøg med Bekaempelse af Skulpesvamp. *(Alternaria Brassicae, A circinans.)* Tidsskrift for Planteavl. **39**, 1933, 437—452.

[2]) Dudley, J. E., and Fluke, C. L., Spraying versus dusting to control the potato leaf hopper in commercial potato fields of Wisconsin. Res. Bull. Exp. Stat. Un. Wisconsin **82**, 1928.

[3]) Boyd, O. C., The relative efficiency of some copper dusts in control of potato-diseases and insects-pests. Corn. Un. Ithaka-New York Bull. **451**, 1928.

[4]) Moore, H. C., and Wheeler, E. J., Spraying and dusting potatoes in Michigan. Michigan Stat. College of Agric. and Appl. Science Spec. Bull. **234**, 1933, 23 S.

[5]) Loewel, E. L., Die Auswirkung der Kupferschäden zu den einzelnen Spritzzeiten. Ztschr. f. Pflanzenkrankh. **44**, 1934, 71—76.

[6]) Kotte, W., Spritzmittelschäden im Obstbau. Gartenbauwiss. **5**, 1931, 525—540.

so daß die Blätter ähnlich wie beim Befall der durch *Clasterosporium carpophilum* verursachten Schrotschußkrankheit aussehen. Bei starker Schädigung erinnert das Bild bei oberflächlicher Betrachtung an Raupenfraß. Eigenartige Schäden durch Kupfer werden an manchen Kirschensorten hervorgerufen, über die auch Osterwalder[1]) aus der Schweiz berichtet hat. Bei diesen rollen sich die Blätter nach der Behandlung mit kupferhaltigen Mitteln nach oben ein, ohne daß sich Flecken bilden. Die untere Blattepidermis bildet große Mengen von Anthozyan, so daß die Bäume wie im Herbst rot aussehen. Beim Kernobst werden außer den Blättern auch die Früchte vielfach geschädigt. Bei rauhschaligen Sorten tritt verstärkte Korkbildung auf der Schale auf; bei schwerer Schädigung platzt die Schale in breiten Rissen auf. Glattschalige Sorten bekommen eine rauhe Haut. Die Erscheinung bezeichnet man als Berostung (russetting). Die Kupferbehandlung wirkt sich bei diesen Sorten insofern noch ungünstig aus, als die Früchte nicht ausfärben und anstatt der gelben und roten Töne nur schmutzig grüngelbe und rotbraune entwickeln.

Die durch kupferhaltige Mittel hervorgerufenen Verbrennungen sind von verschiedenen Faktoren abhängig: 1. von der Art und Sorte des Obstes, 2. von Klima und Witterung, 3. vom physiologischen Zustand des Baumes und 4. von dem Zustand der Blätter. Nach Kotte[2]) können Pfirsiche, Mirabellen, Zwetschen und Pflaumen mit keinem der bisher bekannten Kupferspritzmittel behandelt werden, ohne daß Blattschäden auftreten. Als besonders empfindlich haben sich erwiesen alle Pfirsichsorten, Mirabelle von Metz und Bühler Frühzwetsche. Aprikosen dagegen sollen nach Schweizer Mitteilungen gegen Kupfer unempfindlich sein. Nach Erfahrungen in der Pfalz und in Baden trifft das aber nicht für alle Sorten zu. Die meisten Kirschensorten sind nicht sehr empfindlich. Birnen zeigen am Laub wenig Schäden, doch werden bei einigen Sorten die Früchte leicht rauhschalig und platzen auf. Quitten gelten als unempfindlich gegen Kupfer. Bei Apfel gibt es kupferempfindliche und verhältnismäßig unempfindliche Sorten.

In Baden erwiesen sich als empfindlich: Kasseler Renette, Graue Herbstrenette, Graue französische Renette, Cox-Orangen-Renette, Osnabrücker Renette, Goldrenette von Blenheim, Königlicher Kurzstiel, Weißer Winterkalvill, Adersleber Kalvill, Schöner von Boskoop, Ribstons Pepping, Parkers grauer Pepping, London Pepping, Gravensteiner, Weißer Klarapfel, Geflammter Kardinal, Boikenapfel, Winterprinzenapfel, Roter Eiserapfel. Als unempfindlich führt Kotte folgende Sorten auf: Wintergoldparmäne, Baumanns Renette, Champagner Renette, Landberger Renette, Harberts Renette, v. Berlepschs Renette, Kanadarenette, Zuccalmaglios Renette, Rheinischer (Teuringer) Winterrambour, Ontarioapfel, Weißer Taffetapfel, Großer rheinischer Bohnapfel, Herzogin Olga, Minister v. Hammerstein, Gascogner Sämling. Das Verhalten der einzelnen Sorten ist aber nicht einheitlich, so gilt nach Kotte die Kanadarenette im Bodenseegebiet als kupferunempfindlich, an anderen Orten als empfindlich. Er führt das darauf zurück, daß die unter diesem Namen geführten Sorte genetisch nicht einheitlich ist. Die von Kotte als kupferempfindlich bezeichneten Sorten Graue Herbstrenette und Graue französische Renette zeigten nach Gante[3]) keine Emp-

---

[1]) Osterwalder, A., Erfahrungen im Sommer 1930 bei der Bekämpfung des Apfelschorfes und der Schrotschußkrankheit der Steinobstbäume. Schweiz. Ztschr. f. Obst- und Weinbau **40**, 1931, 93—105.

[2]) Kotte, W., Spritzmittelschäden im Obstbau. Gartenbauwiss. **5**, 1931, 525—540.

[3]) Gante, Th., Berostungen an Kernobstfrüchten, verursacht durch Spritzungen mit Schädlingsbekämpfungsmitteln. Anz. f. Schädlingskd. **12**, 1936, 42—45.

findlichkeit gegen Kupfermittel. Schöner von Boskoop, Königlicher Kurzstiel und Weißer Klarapfel, die in Baden überhaupt keine kupferhaltigen Mittel vertragen, konnten nach Gante ohne Schädigungen an Früchten mit Nosprasit O gespritzt werden. Am Weißen Klarapfel zeigten sich Laubschäden.

Das Klima und die Witterung haben nach den bisherigen Erfahrungen den größten Einfluß auf die Schädigungen durch Kupfer. So treten nach Kotte[1]) in Südbaden, das wesentlich höhere Niederschläge aufweist als Nordbaden, regelmäßig stärkere Schäden auf, und auch im Niederelbischen Obstbaugebiet sind Schäden besonders häufig. Kotte weist darauf hin, daß die Steigerung der Kupferschäden bei häufigen Niederschlägen auch theoretisch gut verständlich ist, da durch das Regenwasser aus den Spritzflecken dauernd Kupfer herausgelöst wird. Da die schädliche Wirkung von Kupfer nur dann eintreten kann, wenn Kupfer in das Gewebe unverletzter Blätter und Früchte durch die Epidermisaußenwand eindringen kann, so wird auch von der Permeabilität dieser Wände der Grad der Schädigung abhängen. Bei trockener Witterung wird eine stärkere Kutikula ausgebildet als bei feuchter. Entgegen der allgemeinen Ansicht, wonach nur bei trübem, diesigem Wetter oder an hellen Tagen nur morgens oder abends gespritzt werden sollte, konnte Loewel bei der Durchführung von Versuchen im Niederelbischen Obstbaugebiet feststellen, daß Spritzungen mit Kupfer bei sonnigem klarem Wetter viel geringere Schädigungen hervorriefen.

Nach Menzel[2]) ist die Empfindlichkeit gegen Kupfermittel um so geringer, je höher der Saugkraftwert der Pflanze ist. Da durch Kunstdüngemittel der Saugkraftwert der Pflanze verändert und zwar meist erhöht wird, ändert sich auch in demselben Verhältnis die Empfindlichkeit gegen Kupferspritzmittel. Gedüngte Pflanzen sind nach Menzel gegen Kupferspritzmittel weniger empfindlich als ungedüngte. Reichlich blühende und tragende Bäume mit wenig Trieb- und Laubwerk werden nach Beobachtungen von Kotte[1]) stärker geschädigt als solche, die nicht blühen und dafür viel Laubwerk entwickeln. Menzel[2]) dagegen stellte fest, daß nichttragende Bäume empfindlicher als tragende gegen Kupferspritzmittel sind.

Besonders empfindlich sind die Bäume in der Zeit nach der Blüte bis etwa Anfang Juli. Infolgedessen wird in den Gebieten, in denen regelmäßig mit Kupferschäden zu rechnen ist, während dieser Zeit nicht mit kupfer-, sondern mit schwefelhaltigen Mitteln gespritzt.

Besonders starke Spritzschäden zeigen sich, wenn die Blätter durch saugende Insekten und durch Schorfbefall verletzt sind. Selbst verhältnismäßig kupferunempfindliche Apfelsorten zeigen dann Schäden.

Neben osmotischen Größen spielt nach den Untersuchungen von Menzel bei der Kupferempfindlichkeit auch die Blattstruktur eine Rolle. Da die Blattstruktur bei tragenden und nichttragenden Bäumen verschieden ist, erklärt er auch daraus das unterschiedliche Verhalten von tragenden und nichttragenden Bäumen gegen Kupfer.

---

[1]) Kotte, W., Spritzmittelschäden im Obstbau. Gartenbauwiss. **5**, 1931, 525—540.

[2]) Menzel, K. Chr., Untersuchungen der schädigenden Wirkungen kupferhaltiger Spritzmittel. Angew. Botanik **17**, 1935, 225—253.

Das Auftreten von Schäden[1]) an kupferkalkbehandelten Pflanzen nach Einwirkung von Blausäure wird durch Bildung eines löslichen Cu-Doppelcyanids verursacht, das nur bei beträchtlichem Überschuß von Kalk in den Kupferkalkspritzflecken entsteht.

Da es sich beim Bespritzen bzw. Bestäuben nicht vermeiden läßt, daß Kupfer in den Boden kommt, und außerdem ein Teil des auf die Pflanzen gebrachten Kupfers abgespült wird, ist vielfach die Befürchtung geäußert worden, daß dort, wo regelmäßig gespritzt wird, allmählich eine Vergiftung des Bodens eintreten würde. Paturel[2]) hat zwar festgestellt, daß durch das in den Boden gelangte Kupfersalz die Bakterientätigkeit vermindert werden kann. Da er aber in dem Wasser, mit dem er den Boden ausgelaugt hatte, kein Kupfer fand, schließt er daraus, daß das in löslicher Form in den Boden gelangende Kupfer ziemlich schnell unlöslich wird. Es ist aber durchaus möglich, daß auch unlösliche Kupferverbindungen die Bakterientätigkeit beeinträchtigen. Stellwaag[3]) weist darauf hin, daß außerdem 30 kg Kupfersalze, je Hektar gegeben, wachstumsfördernd sind und stärkere Gaben nicht schädigen.

Vielfach ist die Frage aufgeworfen worden, ob durch die Behandlung mit kupferhaltigen Mitteln eine gesundheitliche Schädigung bei Menschen bei Genuß von Früchten, Mosten und Weizen eintreten kann. Millardet[4]) stellte nach Behandlung mit Kupferkalkbrühe in 1 kg Weintrauben 15—18,6 mg, in 1 l Most 1—2,2 mg und in 1 l Wein weniger als 0,1 mg Kupfer fest. Slyke[5]) hält Vergiftungen durch Genuß von gespritzten Weintrauben für ausgeschlossen, da er an den Trauben so geringe Mengen von Kupfer fand, wie sie von Ärzten als Medizin verordnet werden. Gautier[6]) ermittelte an 1 kg gespritzten Weintrauben 35—70 mg Kupfer, während 1 kg grüner Büchsenerbsen, die zum Erhalten der grünen Farbe kurze Zeit in Kupfersulfatlösung getaucht und dann mit Wasser abgewaschen wurden, 11—12,5 mg Kupfer enthielten.

Benvegnin und Capt[7]) fanden trotz intensiver Behandlung der Weinstöcke mit kupferhaltigen Mitteln im Dezember nur 3 mg im Liter, nach 6monatiger Lagerung betrug der Gehalt nur noch 0,5 mg. Schoenheimer[8]) hält die dauernde Zuführung von geringen Mengen Kupfer für den menschlichen Körper nicht für ganz ungefährlich, da dem Kupfer anscheinend eine besondere Bedeutung bei der Bildung von Gallensteinen zukommt. Er läßt aber die Frage

[1]) Butler, O., and Jenkins, R. R., Effect on plant of cyanide fumigation following spraying with Bordeaux mixture. Phytop. **20**, 1930, 419.

[2]) Paturel, Progres agric. et vit. **57**, 1913, 711, zit. nach Hollrung, M., Die Mittel zur Bekämpfung der Pflanzenkrankheiten. 3. Aufl. Berlin 1923, S. 218.

[3]) Stellwaag, F., Schädlingsbekämpfung im Weinbau. Verl. Ulmer. Stuttgart 1936, S. 32.

[4]) Millardet, A., Journ. agric. prat. 1895/II, 732, zit. nach Hollrung, M., Die Mittel zur Bekämpfung der Pflanzenkrankheiten. 3. Aufl. Berlin 1923, S. 219.

[5]) Slyke, Bull. Geneva **401**, 1891, zit. nach Hollrung, M., Die Mittel zur Bekämpfung der Pflanzenkrankheiten. 3 Aufl. Berlin 1923, S. 219.

[6]) Gautier, Spraying fruits for insect pest and fungous diseases. U. S. Dep. of Agric. Farmer's Bull. **7**, 1892.

[7]) Benvegnin, L., et Capt, E., Influence des traitements cupriques sur la valeur hygiénique des produits de la vigne. Landw. Jahrb. d. Schweiz. **48**, 1934, 667—682.

[8]) Schoenheimer, R., Über die Bedeutung des Kupfers in der menschlichen Pathologie. Forschungen u. Fortschritte **5**, 1929, 213.

offen, ob die Feststellung von Kupfer in den Gallensteinen tatsächlich durch Aufnahme von Kupfer mit Früchten, Wein u. dgl. zurückzuführen ist oder auf krankhafte Ausscheidung anderer Organe.

Schmidt[1]) hält das Weinlaub, das nicht mit einer stärkeren als 2%igen Kupferkalkbrühe bespritzt wurde, und sofern die Spritzung nicht unmittelbarvor dem Verfüttern vorgenommen wurde, für unschädlich. Padovani[2]) stellte aber Erkrankungen von Rindern nach dem Genuß von bespritztemWeinlaub fest. Ellenberger und Hoffmeister[3]) und Baum und Seligmann[4]) konnten ebenfalls die Schädlichkeit des Kupfers an Schafen bzw. anderen Tieren feststellen. Neuerdings entstanden im Niederelbischen Obstbaugebiet beträchtliche Verluste an Schafen die unter Obstbäumen geweidet hatten, die mit kupferhaltigen Mitteln gespritzt waren.[5])

Die Ansicht, daß Bienen durch kupferhaltige Mittel geschädigt werden, ist vielfach aus Praktikerkreisen geäußert worden. Jacky[6]) machte die Wahrnehmung, daß mit Kupferkalkbrühe bespritzte Obstbäume von Bienen gemieden wurden und daß Bienen an die Brühe nicht herangehen, selbst wenn diese gezuckert ist. Dieselben Feststellungen machten Borchert[7]) und Himmer[8]) und Böttcher[9]). Während nach Böttcher durch leichte Bespritzung oder Bestäubung mit kupferhaltigen Hederichbekämpfungsmitteln eine Schädigung nicht eintrat, wurde von Koch[10]) nach Bespritzung von Bienen mit Kupferkalkbrühe ein starker Totenfall festgestellt. Koch beobachtete, daß die Bienen sich nach dem Bespritzen gegenseitig trocken leckten. Wenn auf Grund dieser Beobachtungen Koch die kupferhaltigen Mittel für Bienen als gefährlich anspricht, so muß demgegenüber betont werden, daß im allgemeinen weder bei der Obstbaumbespritzung noch bei der Unkrautbekämpfung in die Blüte gespritzt wird und daß die Bienen nur selten von der Spritzbrühe getroffen werden, da nach den Feststellungen Böttchers beim Herannahen der Spritzen die Bienen auffliegen und erst nach dem Antrocknen der Mittel zurückkehren.

---

[1]) Schmidt, Th., Österr. Ztschr. f. wissensch. Veterinärkunde **6**, 1894, zit. nach Hollrung, M., Die Mittel zur Bekämpfung der Pflanzenkrankheiten. 3. Aufl. Berlin 1923, S. 220.

[2]) Padovani, Giorn. di Vet. Mil. 1893, zit. nach Lütje, Massenerkrankungen unter Weidetieren in Obsthöfen nach der Verwendung von Kupferkalkbrühe zur Obstschädlingsbekämpfung. Nachrichtenbl. f. d. Dtsch. Pflanzenschutzdienst **9**, 1929, 1—3.

[3]) Ellenberger und Hoffmeister, Archiv f. wissenschaftl. u. prakt. Tierheilkunde **9**, 1883, zit. nach Lütje (wie unten).

[4]) Baum, und Seligmann, Archiv f. wissenschaftl. u. prakt. Tierheilkunde, 1898, zit. nach Lütje (wie unten).

[5]) Lütje, Massenerkrankungen unter Weidetieren in Obsthöfen nach der Verwendung von Kupferkalkbrühe zur Obstschädlingsbekämpfung. Nachrichtenbl. f. d. Deutsch. Pflanzenschutzdienst **9**, 1929, 1—3.

[6]) Jacky, E., Gezuckerte Bordeauxbrühe und Bienenzucht. Ztschr. f. Pflanzenkrankh. **11**, 1901, 212—214.

[7]) Borchert, A., Untersuchungen über die Giftwirkung kupferhaltiger Mittel bei den Bienen. Berliner Tierärztl. Wochenschr. **46**, 1930, 84—91.

[8]) Himmer, A., Welche Maßnahmen des Pflanzenschutzes sind für die Bienen gefährlich? Nachrichten über Schädlingsbekämpfung **8**, 1933, 149—157.

[9]) Böttcher, F. K., Untersuchungen über den Einfluß einiger chemischer Hederichbekämpfungsmittel auf die Bienen. Dissertation Erlangen 1935.

[10]) Koch, A., Einflüsse verschiedener Schädlingsbekämpfungsmittel auf die Bienen. Arbeitsbericht aus d. Landesinstitut f. Bienenforschung Celle für das Jahr 1935.

β) Quecksilberverbindungen

Quecksilberverbindungen werden im wesentlichen als Saatbeizmittel (S. 210) verwendet. Der Verbrauch betrug nach Klages[1]) in Deutschland etwa 800 t jährlich.

Nachdem man sich anfangs, von Untersuchungen Hiltners ausgehend, lediglich des Sublimats $HgCl_2$ bediente, erfuhr die Beizmittelfrage eine besondere Förderung, als in den Organoquecksilberverbindungen Stoffe von hoher fungizider Wirkung, aber geringem Einfluß auf die Keimkraft des Getreides gefunden wurden. Im Hinblick auf den hohen Preis und die Giftigkeit quecksilberhaltiger Stoffe bemühte man sich, organische Hg-Verbindungen von höchster fungizider Wirksamkeit zu ermitteln. In einigen neuzeitlichen, brauchbaren Beizen ist der Hg-Gehalt bereits stark herabgesetzt worden.

Weiter spielen quecksilberhaltige Mittel für die Bodendesinfektion eine bedeutende Rolle (s. Kapitel über Bodendesinfektion S. 169). Ferner werden Quecksilbersalze, besonders das bekannte Uspulun, als Zusatz zum Lehmbrei benutzt, in den die Pflanzen zum Schutz gegen Krankheitserreger vom Boden aus getaucht werden. Mit dieser Methode hat man vor allem Erfolge bei der Bekämpfung der Kohlhernie[2]) und des Wurzelkropfes an Obstbäumen[3]) gehabt. Nach Flachs[4]) empfiehlt sich zur Bekämpfung der durch *Didymella lycopersici* verursachten Stengelfäule die Spritzung der jungen Pflanzen mit 0,25%iger Uspulunlösung im Abstand von 8—14 Tagen. Die Behandlung muß jedoch dann unterlassen werden, wenn die Früchte größer werden, da das Mittel den Geschmack der Früchte beeinträchtigt. Zur Bekämpfung derselben Krankheit rät Meyer-Hermann[5]) das Bepinseln der unteren und mittleren Stengelteile und beim ersten Auftreten der Krankheit das Bepinseln der befallenen Stellen mit Uspulun. Bei schwächerem Auftreten der durch *Bacterium tumefaciens* verursachten Mauke der Reben hat man nach Stapp[6]) Erfolge, wenn man die Wucherungen bis aufs Holz ausschneidet und die Wunden mit 0,5%iger Uspulunlösung bestreicht.

Diese genannten Versuche sind durchweg mit Uspulun, dem ältesten Beizmittel, das eine organische Quecksilberverbindung enthält, durchgeführt worden. (Nicht mit Uspulun-Universal!) In den meisten Fällen werden für denselben Zweck auch die anderen genannten Naßbeizmittel verwendet werden, doch liegen in dieser Hinsicht nur einzelne Erfahrungen vor.

Sublimat, Merkurichlorid, Quecksilberchlorid, $HgCl_2$, weiße, glänzende Prismen. 100 Teile Wasser lösen bei 0° 4,3 Teile, bei 20° 7,39 Teile, bei 100°

---

[1]) Klages, A., Bekämpfung von Schädlingen der Kulturgewächse durch chemische Mittel. Bekämpfungstechnik (Vortrag). Ztschr. f. angew. Chemie **45**, 1932, 368.

[2]) Werth, E., Die Kohlhernie und ihre Bekämpfung. Flugbl. **56** d. Biol. Reichsanst. 7. Aufl. 1933.

[3]) Stapp, C., Der Wurzelkropf oder Bakterienkrebs der Obstbäume und seine Bekämpfung. Flugbl. **78** d. Biol. Reichsanst. 2. Aufl. 1931.

[4]) Flachs, K., Schädlinge und Krankheiten an Gemüse und Beerenobst. Verl. Obst- und Gartenbaubedarf Bayern. Nürnberg, 112 S.

[5]) Meyer-Hermann, K., Die Tomatenfäule und ihre Bekämpfung. Dtsch. Landw. Presse **61**, 1934, 141—142.

[6]) Stapp, C., Zur Bekämpfung der Mauke der Reben. Angew. Botanik **11**, 1929, 333—341.

54 Teile des Salzes; auch in Alkohol löslich. Überschüssige Alkalien fällen gelbes Oxyd HgO, geringe Mengen Alkalien sowie Alkalikarbonate und -bikarbonate (hartes Wasser) fällen bräunliche Oxychloride. Sublimatlösungen dienen heute nicht mehr zum Beizen des Getreides, sondern nur noch zur Desinfektion von Blumenzwiebeln und Kartoffeln (S. 237). Weiter wird es zur Holzkonservierung und (0,06%) gegen Kohl- und Zwiebelfliegen (S. 170) benutzt. Eine $HgCl_2$-HCl-Kombination empfiehlt Magee[1]) gegen Kartoffelschorf. Die Komplexsalze des Sublimats mit Alkalichloriden, z. B. Na_2HgCl_4 reagieren im Gegensatz zu den sauren Sublimatlösungen infolge Bildung komplexer $HgCl_4''$-Ionen neutral, sind gegen Bikarbonate (hartes Wasser) beständig und haben nach Bodnár und Roth[2]) verminderte Giftwirkung auf den Samenkeim.

Quecksilberamidochlorid $Cl \cdot Hg \cdot NH_2$ bildet sich als weißer unschmelzbarer Niederschlag aus $HgCl_2$ und NH_3 in wäßriger Lösung. Gleich bei seiner Entstehung auf Trägerstoffen wie Kalk, Ton, Kieselerde niedergeschlagen, ist es als Saatgutbeizmittel, verwendet worden.[3])

Kalomel, Merkurochlorid, Quecksilberchlorür, Hg_2Cl_2, gelblichweißes Pulver von äußerst geringer Wasserlöslichkeit. Es ist infolge der Schwerlöslichkeit weit weniger giftig als Sublimat, kann aber durch den unter Umständen in Gegenwart von Chloriden wie NaCl eintretenden Zerfall in Chlorid und Metall giftige Eigenschaften annehmen. Kalomel wird in USA. teilweise anstatt Sublimat in Form wäßriger Suspensionen oder als Staubpulver aus 4% Kalomel und 96% Gips benutzt.[4])

Quecksilberzyanid, $Hg(CN)_2$, farblose, in Wasser leichtlösliche Säulen. Die Verbindung besitzt keinen Salzcharakter, bildet also in Wasser keine nennenswerten Mengen von Hg- und CN-Ionen und reagiert infolgedessen auch z. B. nicht mit Alkalien oder Silbernitrat. Das ungemein giftige Quecksilberzyanid ist Bestandteil ausländischer Beizmittel.

Quecksilberoxyd, Merkurioxyd, HgO, gelbes, schweres, wasserunlösliches Pulver und in Wasser schwerlösliche basische Salze, wie basisches Sulfat und basisches Nitrat, benutzt die Du Pont de Nemours & Co.[5]) mit Füllmitteln als Saatbeize.

Unter den Organoquecksilberverbindungen sind hauptsächlich zu nennen die eigentlichen „Organo"-Verbindungen mit direkt an Kohlenstoff gebundenem Quecksilber, vom Typus $R-Hg-X$, worin R ein Alkyl oder weit häufiger ein Aryl bedeutet, X entweder die OH-Gruppe oder den Rest einer (schwachen) Säure, z. B. den Zyanid-, Rhodanid-, Borat-, Azetat, Oxalat-, Laktat-, Benzoat-, Silikat-Rest. Zu erwähnen sind auch die sog. Organazoverbindungen,

---

[1]) Magee, C. J., A new Dip for Potato scab. Agric. Gaz. New South Wales **45**, 1934, 441—442.

[2]) Bodnár, J., und Róth, L. E., Die Wirkung der Quecksilbersalze auf die Samenkeimung. Bioch. Z. **248**, 1932, 375—382.

[3]) A. P. 1 871 200; Chem. Ztrbl. 1933, II, 1920.

[4]) Friend, R. B., The control of the cabbage maggot *(Phorbia brassicae couche)* on radishes. J. econ. Ent. **25**, 1932, 709; New York Cornell Stat. Rpt. **45**, 1931, 45; Pennsylvania Stat. Bull. **258**, 1930, 23; ders., Verwendung von Calomel z. Bekämpfung d. Kohlwurzellarven. Rep. Connectic. Agr. Exp. Stat. **55**, 1934, 588; Chem. Ztrbl. 1934, II, 3425.

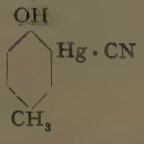
[5]) Du Pont de Nemours & Co, Chem. Ztrbl. 1934, II, 831.

bei denen sich zwischen Metall und Kohlenstoff ein oder mehrere Stickstoffatome schieben, z. B. vom Typus

$$R-NH-Hg-X, \quad R-\overset{X}{\overset{|}{N}} \equiv NHgCl_2 \text{ (Du Pont, USA. geschützt).}$$

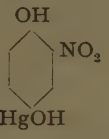
Da Quecksilber große Neigung zur Bindung an Kohlenstoff besitzt, entstehen solche Verbindungen verhältnismäßig leicht. Einer der einfachsten Vertreter der Gruppe, das Phenylquecksilberazetat $C_6H_5 \cdot Hg \cdot C_2H_3O_2$ bildet sich schon durch Erhitzen von Benzol und Quecksilberazetat auf 110°. Von den zahlreichen als Saatgutbeizen empfohlenen Hg-Verbindungen[1]) seien nur einige genannt, weil die allerwenigsten praktisch verwendet werden.

Cyanmercuri-p-kresol, $HO \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot HgCN$ ist als Na-Salz im Germisan und Tutan enthalten.

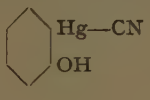


Chlormercuri-phenol, Oxyphenylquecksilberchlorid, „Chlorphenolquecksilber", $HO \cdot C_6H_4 \cdot HgCl$ entsteht in zwei isomeren Formen (0-Verbindung Smp. 152,5°, p-Verbindung Smp. 224—225°) beim „Merkurieren" von Phenol. Es ist die Grundlage des Uspuluns und anderer Beizmittel.

2-Nitro-4-hydroxymercuriphenol, $HO \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot HgOH$ gelbliche Nadeln, Smp. 240—250° bzw. seine Salze sind Bestandteile verschiedener Beizmittel.



Cyanmercuri-phenol, farblose in Wasser unlösliche Verbindung, deren Alkalisalze in Wasser löslich sind. Schon Kohlensäure setzt daraus das Phenol in Freiheit.[2])



---

[1]) Vgl. an neueren Patenten z. B.:

D.R.P.	501 186	Chem. Ztrbl.	1935 II	111		A. P.	2 021 277	Chem. Ztrbl.	1936 II	1421
„	509 379	„	„ 1935 II	111		E. P.	405 675	„	„ 1934 II	318
A.P.	1 890 774	„	„ 1933 I	1501		„	411 507	„	„ 1934 II	2287
„	1 919 729	„	„ 1934 I	595		„	445 739	„	„ 1936 II	2603
„	1 919 732	„	„ 1934 I	595		„	446 703	„	„ 1936 II	2603
„	1 919 936	„	„ 1933 II	6311		F. P.	768 605	„	„ 1935 II	3150
„	1 934 803	„	„ 1934 I	2341		„	784 329	„	„ 1936 I	1094
„	1 934 804	„	„ 1934 I	1378		Schweiz.P.	155 665	„	„ 1933 I	291
„	1 938 839	„	„ 1934 I	1379		„	156 303	„	„ 1933 I	291
„	1 993 776/7	„	„ 1935 II	426		„	156 304	„	„ 1933 I	291

[2]) Klages, D.R.P. 531 517; Chem. Ztrbl. 1933, I, 1516.

Quecksilberverbindungen sind sehr starke Gifte. Symptome der chronischen Vergiftung sind Speichelfluß, Zahnfleischentzündung, Geschwürbildung, Verdauungsstörungen, Mattigkeit, Erregbarkeit und das charakteristische „Quecksilberzittern". Als Gegengift wird unter anderem Na-formaldehyd-sulfoxylat (Rongalit)[1]), peroral oder intravenös, genannt.

γ) Bleiverbindungen

Bleiarsenat, die zur Schädlingsbekämpfung am meisten verwandte Bleiverbindung, wird bei den Arsenmitteln behandelt.[2]) Bleiarsenit $Pb_3As_2O_6$ wurde als Insektizid versuchsweise angewandt, hat aber, da es stark pflanzenschädigend wirkt, kaum Bedeutung erlangt.[3])

Bleichromat, $PbCrO_4$, eine leuchtendgelbe, wasserunlösliche Verbindung, ist als Ersatz für Bleiarsenat in Indien wegen der dort herrschenden hohen, Bleiarsenat stark zersetzenden Temperaturen als Spritzmittel benutzt worden.[4]) Es ist als Paste oder als Pulver im Handel, auch wird die Selbstherstellung aus Bleiazetat oder Bleinitrat und Kaliumbichromat empfohlen.[3]) Als Insektizid soll es geringer wirksam als Schweinfurtergrün, jedoch mit Bleiarsenat vergleichbar sein.[5]) Bach Bringley nimmt die Wirksamkeit von Bleiverbindungen auf Insekten ab in der Reihenfolge Chromat, Sulfat, Karbonat und Oxyd.[6]) Gegen die Larven des Kartoffelkäfers soll Bleichromat nicht genügend wirksam sein.[7])

Mennige, Pb_3O_4, ein scharlachrotes, wasserunlösliches Pulver, wird im Pflanzenschutz als Saatenschutzmittel gegen Vogelfraß angewendet: 1 Ztr. Saatgut wird mit 4 l Wasser, in welchem 120 g Tischlerleim gelöst sind, durchfeuchtet und dann mit 1 kg Mennige gut gemischt.[8]) Das Mittel schützt, wie auch andere Saatschutzmittel, in erster Linie das Korn, weniger den Keimling. Die Mittel wirken weniger durch Farbe, Geschmack, als vielmehr durch die Konsistenz des das Saatgut bedeckenden Überzugs abschreckend. Auch Mäuse sollen durch Mennige, die auf Saatgut aufgebracht oder als Pulver auf Blumenzwiebel verstäubt ist, abgehalten werden.[9]) Mennige eignet sich besonders für Erbsen, deren Keimfähigkeit durch Behandlung mit Teerpräparaten leidet.[10])

---

[1]) Rosenthal, S. M., Experimentelle Studien über akute Quecksilbervergiftung. Publ. Health Rep. **48**, 1933, 1543—1560, 24. 12. 1933; National Inst. of Health, U. St. Public Health Service.

[2]) Vgl. S. 380—405, 407.

[3]) Hollrung, M., Die Mittel zur Bekämpfung der Pflanzenkrankheiten. Berlin 1923, S. 264 u. 189; Trappmann, W., Schädlingsbekämpfung. Leipzig 1927, S. 245 u. 287.

[4]) Lefroy, H. M., A new Insecticide. Agric. Journ. India **5**, 1910, 138.

[5]) Martin, H., The scientific principles of plant protection. London 1936, S. 178.

[6]) Bringley, F. J., Toxicity of lead salts to insects. Journ. econ. Entom. **22**, 1929, 221—225.

[7]) Johnson, F. A., Arsenite of zinc and lead chromate as remedies against the colorado potato beetle. U. S. Dept. Agric. Bull. **109**, 1912, 53.

[8]) Baunacke, W., Die Mittel zur Vertilgung von Krähen und anderen Rabenvögeln. Merkbl. Nr. 7 der Sächs. Pflanzenschutz-Ges., Beilage zu „Die kranke Pflanze" **6**, 1929; Trappmann, W., Schädlingsbekämpfung. Leipzig 1927.

[9]) Beinemann, W., Mäuseabwehr von den Blumenzwiebeleinschlägen. Die Gartenwelt **36**, 1932, 584.

[10]) Riehm, E., Prüfung von Pflanzenschutzmitteln in den Jahren 1921/22. Mitt. a. d. Biol. Reichsanst. 1923, Heft 4, 41.

Organo-Bleiverbindungen, d. h. Verbindungen, bei denen das Blei unmittelbar an Kohlenstoff gebunden ist, in erster Linie Triäthylblei, Triäthylbleichlorid, Diphenylbleibromid, Triphenylbleichlorid, Tetraphenylblei, Dimethylbleidichlorid, Diäthylbleisulfat, Dicyclohexylbleichlorit und Diphenylbleioxyd werden von der Bayer-Semesan Comp. als wirksame Bestandteile von Saatgutbeizmitteln genannt.[1])

δ) Thalliumverbindungen

Thalliumsulfat, Thallosulfat, Tl_2SO_4, in Wasser ziemlich schwer löslich, ist durch die prächtige grüne Farbe, die alle Thalliumverbindungen der Bunsenflamme erteilen, qualitativ leicht nachzuweisen, im Spektroskop auch bei Gegenwart von Kupfer, Barium und Bor. Es ist seit 1920 als Giftgetreide oder Paste in Deutschland unter dem Namen „Zelio" im Handel, wird vornehmlich gegen Nagetiere[2]) (Ratten, Wühlmäuse, Mäuse) gelegentlich auch gegen Asseln[3]), Grillen und Gewächshausheuschrecken[4]) und Maulwurfsgrillen[5]) angewendet. Das Zelio-Giftgetreide wird — wie auch die übrigen Giftgetreide — mit besonderen Legeflinten in die Mäuselöcher eingebracht oder in besonderen verdeckten, für Nutztiere nicht zugänglichen Futterkisten oder auch in Dränageröhren ausgelegt. Die Paste wird mit Lock- und Ködermitteln (z. B. Sirup) gemischt ausgelegt oder in ausgehöhlte Mohrrüben oder Sellerieknollen eingestrichen in die Gänge der Nager geschoben. In den letzten Jahren hat Thalliumsulfat, zusammen mit wässeriger Zuckerlösung, Honig, Glyzerin usw. in besonderen Gefäßen ausgelegt, in Amerika Anwendung gegen verschiedene Hausameisen[6]) gefunden.

Die Giftwirkung von Thalliumsulfat auf die Schädlinge ist langsam, aber sicher.[7]) Das Mittel ist geschmacklos und geruchlos, es wird daher

---

[1]) Amer. Patent 1 920 009, Chem. Ztrbl. 1933, II, 3333.

[2]) Spieckermann, A., Die Zeliopräparate, ein neues Mittel zur Vertilgung von Mäusen und Ratten. Nachrichten-Bayer **4**, 1925, 105; Karsten, u. Fischer, Zur Bekämpfung der Feldmausplage. Hann. Land- u. Forstwirtsch.-Ztg. 1933, 631; Beran, F., Mäusebekämpfungsversuche mit Giftgetreide. Die Landeskultur 1936, Nr. 10; Welte, E., Über die Wirtschaftlichkeit verschiedener Feldmausbekämpfungsverfahren. Fortschr. der Landwirtschaft **7**, 1932, 218—221; Miestinger, K., Versuche zur Bekämpfung der Feldmäuse. Neuheiten. Wien **29**, 1936, 93—95; Munch, J. C., and Silver, J., The pharmacology of thallium and its use in rodent control. U. S. Dept. Agric. Tech. Bull. **238**, 1931, 28. Vgl. auch Saling, Th., Koller, R., Schander, R., u. Götze, G. (Thallium gegen Ratten), S. 385, Fußnote 6.

[3]) Herold, W., Die Bekämpfung von Asseln in einer feuchten Wohnung. Mitt. Ges. f. Vorratsschutz **11**, 1935, 50; Faulwetter, Schwere Fraßschäden an jungen Kakteen durch Asseln. Nachr. üb. Schädlingsbekämpfung **6**, 1931, 139; Jaenicke, Alb., Die Bekämpfung der Kellerasseln im Gewächshaus. Obst- und Gemüsebau **74**, 1928, 61, **73**, 1927, 159.

[4]) Hahmann, C., Japanische Heuschrecken und Tausendfüßler im Gewächshaus usw. Ztschr. f. Pflanzenkrankheiten **39**, 1929, 97.

[5]) N., Die Maulwurfsgrille. Landw. Mitt. f. Steiermark 1935, Nr. 12, 4.

[6]) Flint, W. P., and Mc. Canley, W. E., Ants — how to combat them? Agric. Exper. Stat. Urbana Circ. 1936, Nr. 456; Thompson, H. W., and Johnson, L. A., On the control of household ants. Dept. Agric. Univ. Leeds. Bull. Ent. Res. **37**, 1936, 393—397. (Ref. auch Nachrichtenbl. f. d. Dtsch. Pflanzenschutzdienst **17**, 1937, 42.)

[7]) Beran, F., s. Fußnote 2 u. Saling, Th., Koller, R., Schander, R., u. Götze, G., s. S. 385.

von den Schädlingen auch mit Beifutter besser genommen als z. B. Strychningetreide oder Arsenköder. Die lethale Dosis für Ratten soll 0,007 g je 100 g Lebendgewicht, für eine 300 g schwere Ratte also 0,02 g Thallium betragen.[1]) Die Giftwirkung erfolgt auf das Zentralnervensystem, auf die endokrinen Drüsen, insbesondere auch als Störung des Sexualtriebes.

Die Giftwirkung auf den Menschen ist die eines Schwermetalles. Die Aufnahme erfolgt meist durch Magen und Darm, Speicherung in Leber, Niere und Milz, die Ausscheidung durch Darm und Schweiß. Als Krankheitssypmtome zeigten sich Ernährungsstörungen, Erbrechen, Kolik bei starker Verstopfung, Speichelfluß, Schlaflosigkeit, Abmagerung, Polyneuritis, Lähmungen der Beine, Haarausfall (total bereits nach Aufnahme von 0,27 g Thalliumazetat in 3 Tagen), Erblindung durch Linsentrübung und Sehnervatrophie.[2]) Die Geruch- und Geschmacklosigkeit und die oft erst nach Tagen eintretende Wirkung hat bereits zu vielen Mordversuchen mit dem als Rattenmittel leicht beschaffbaren Mittel verleitet.[3]) Als Gegenmittel werden Kaliumchlorid, Kaliumjodid, Kalziumsalze und Pilocarpin genannt.[4])

Auch die Giftwirkung von Thalliumsulfat auf Nutztiere hat starke Beachtung gefunden, da das Gift auch im Tierkörper so beständig ist, daß die an ihm eingegangenen und auf den Feldern tot herumliegenden Mäuse eine neue Gefahrenquelle für Raubwild und Federwild (Fuchs, Raubvögel, Hühnerwild) sind.[5]) Die Verwendung des Mittels ist daher zum Schutze der Niederjagd in Deutschland gesetzlich eingeschränkt.[6])

2. K-, Na-, NH_4-, Ca-, Ba-, Mg-, Al-, Zn-, Mn-, Fe-, Cr-, Ce-Verbindungen

Kainit, von der theoretischen Formel $KCl \cdot MgSO_4 \cdot 3\,H_2O$, kommt als sog. „Abraumsalz" in den obersten Horizonten der Staßfurter Kalilager vor. Monokline, schwach gefärbte Kristalle, in kaltem Wasser zunächst unzersetzt löslich, später sich teilweise zu anderen Mineralien wie Schönit, Leonit, Langbeinit umsetzend.

Kainit ist nur der Hauptbestandteil des Minerals dieses Namens, enthält aber fast immer neben Unlöslichem noch wechselnde Mengen Sylvin, Karnallit,

---

[1]) Herfs, A., Über die Rattenplage und die neueren Bekämpfungsmethoden. Nachrichten-Bayer **3**, 1924, Nr. 2.

[2]) Lewin, L., Gifte und Vergiftungen. Berlin 1929; Sy, M. H., Die Gefährdung von Mensch und Nutztier durch Pflanzenschutzmittel. Ztschr. f. Pflanzenkrankheiten **48**, 1938, 1—17; Schneider, Ph., Beiträge zur Kenntnis der Organveränderungen bei tödlicher Thalliumvergiftung. Beiträge gerichtl. Medizin **13**, 1935, 122—133.

[3]) F. L., Thalliumvergiftung. Die Umschau **37**, 1933, 827; Ludwig, W., u. Ganner, H., Thalliumvergiftung. Dtsch. Arch. Klin. Med. **176**, Heft 2; Pflegel, H., Ein Fall von Thalliumvergiftung. Dtsch. med. Wochenschrift **62**, 1936, 1507—1508; Saling, Th., Koller, R., Schander, R., u. Götze, G., s. S. 432, Fußnote 3 u. 4.

[4]) Munch, J. C., (Journ. ann. Pharm. Ass. **23**, 1934, 91) nach Chem. Ztrbl. 1934, II, 2247.

[5]) Stadie, R., Über die direkte und indirekte Wirkung der Mäusevertilgungsmittel auf Vögel. Ber. Ver. Schles. Ornithologie. Breslau **18**, 1933, 14—19; Räber, H., Folgen der Mäusevergiftung. Schweizer Naturschutz **2**, 1936, Nr. 3 und 67—69.

[6]) Verordnung vom 5. Februar 1937 zur Änderung der Verordnungen zur Ausführung des Reichsjagdgesetzes (RGBl. I, 179).

Kieserit u. a. Die Zusammensetzung wechselt also; der Kaligehalt bewegt sich zwischen 12 und 15% K_2O; der Gehalt an $MgCl_2$ soll unter 9% liegen. Salze mit mehr $MgCl_2$ werden zum Karnallit gerechnet.

Im Pflanzenschutz werden Kalisalze zur Bekämpfung von Drahtwürmern, Engerlingen, Erdraupen und Schnecken verwendet[1]) (S. 164). Nach Zuckschwerdt[2]) werden durch 15%ige Lösungen des 40%igen Kalisalzes Moose und Flechten an Obstbäumen vernichtet. Blutlausstellen werden nach diesem Autor zweckmäßig im Sommer mit den Salzlösungen abgebürstet. Junge[3]) stellte eine nennenswerte Wirkung durch Spritzung mit 12%igen Lösungen des 40%igen Kalisalzes gegen Mehltau an Apfel und Stachelbeere fest. Vollkommen frei von Krankheiten blieben die Pflanzen jedoch nicht. Gegen Blutlaus war der Erfolg befriedigend. Völlig negative Ergebnisse erhielt R. Hartnauer[4]). Nach Gaßner und Straib[5]) kann durch Bespritzen der Pflanzen mit Kainitlösungen oder Bestäuben mit Kainit, dem Kaolin zugesetzt ist, der Rostbefall an Getreide wesentlich herabgedrückt werden, wenn die Infektion nach der Behandlung erfolgt.

In der Literatur liegt eine große Anzahl von Mitteilungen über den Einfluß der Kalidüngung gegen verschiedene Krankheitserreger vor. So berichtet Ludwigs[6]), daß der Blutlausbefall an Apfelbäumen, die mit Kali gedüngt waren, gering im Gegensatz zu den unbehandelten Bäumen war. Nach Quanjer[7]) wurden Blumenkohlpflanzen, die mit Kali gedüngt waren, weniger von *Peronospora parasitica* befallen als solche, die kein Kali erhalten hatten. Auch der Blattlausbefall war bei den mit Kali gedüngten Pflanzen geringer als bei ungedüngten. Jancke dagegen konnte bei seinen Versuchen keinen Einfluß der Kalidüngung auf den Befall mit Blutlaus sowie mit Apfelmehltau *(Podosphaera leucotricha)* feststellen[8]).

Die größte Bedeutung haben Kalisalze, insbesondere Kainit, als Unkrautbekämpfungsmittel, und zwar in der fein vermahlenen Form, dem sog. Hederichkainit. Es wird zu diesem Zweck in Mengen von 8—12 dz je Hektar ausgestreut. Die Anwendung muß erfolgen, wenn die Pflanzen taufeucht sind. Da das unter Umständen Schwierigkeiten bietet, sind neuerdings Geräte geschaffen worden,

---

[1]) S. auch: Faesler, Die Kalisalze als Pflanzenschutz. 2. Aufl. Verlagsges. f. Ackerbau. Berlin, 71 S. Flugblatt **76**, **54** und **165—169** der Biol. Reichsanstalt.

[2]) Zuckschwerdt, Meine Erfahrungen mit Kalisalzlösungen als Mittel zur Bekämpfung von Pflanzenschädlingen. Geisenh. Mitt. **39**, 1924, 15—16.

[3]) Junge, E., Winterspritzungen mit Kalisalzlösungen. Geisenh. Mitt. **42**, 1927, 94—95.

[4]) Hartnauer, R., Ist das Spritzen mit Kalisalzlösungen ein wirksames Bekämpfungsmittel gegen Blatt- und Blutlaus bei Obstbäumen? Deutsche Obst- u. Gemüsebau-Ztg. **70**, 1924, 191.

[5]) Gaßner, G., und Straib, W., Beitrag zur Frage der Getreiderostbekämpfung auf chemischem Wege. Phytop. Ztschr. **2**, 1930, 361—376.

[6]) Ludwigs, K., Blutlausbekämpfung durch Kalidüngung. Prakt. Ratg. f. Obst- u. Gartenbau **44**, 1929, 75.

[7]) Quanjer, H. M., De invloed van kaligebrek op de vatbaarheid van bloemkool voor *Peronospora parasitica*. Tijdschrift over Plantenziekten **34**, 1928, 254—256.

[8]) Jancke, O., Über den Einfluß der Kalidüngung der Obstbäume gegen Blutlaus, Blattaus und Mehltau. Arbeiten a. d. Biol. Reichsanstalt **20**, 1933, 292—302.

die ein gleichzeitiges Befeuchten der Pflanzen ermöglichen (unter anderen: Unkrautvernichtungsmaschine „Wawara" der Fa. Kuxmann & Co., Bielefeld).

Kochsalz, NaCl, wird in Norwegen wegen seiner Billigkeit 4%ig im Winter und 2%ig im Sommer zur Bekämpfung des amerikanischen Stachelbeermehltaus *(Sphaerotheca mors uvae)* viel verwendet. Die Lösung darf nicht mit den Wurzeln in Berührung kommen. Häufig tritt Blattfall ein, so daß bei der Anwendung von Kochsalz mit Vorsicht zu verfahren ist. Von Henning und Lindfors[1]) wird ein Präparat aus 90 Teilen Kochsalz und 10 Teilen Glaubersalz ($Na_2SO_4 + 10H_2O$) zur Bekämpfung des amerikanischen Stachelbeermehltaus empfohlen. Weiter findet Kochsalz Verwendung bei der Herstellung der Theobaldschen Mischung, vielfach wird es aber durch Kalisalze ersetzt. Große Mengen des rohen Salzes, des sog. Viehsalzes, sind in Amerika zur Vertilgung der Berberitze *(Berberis vulgaris)* verwendet worden. Für die Vernichtung werden je nach Größe 1—5 kg Viehsalz um die Sträucher gestreut.[2]) Nach Geller[3]) ist Kochsalz, 2—3 dz je Hektar im Frühjahr als Kopfdüngung gegeben, gegen Getreiderost wirksam.

Natronlauge wird 2%ig als Winterspritzmittel in den Vereinigten Staaten zur Bekämpfung des Mehltaus bei solchen Stachelbeersträuchern angewendet, die gegen Spritzung mit schwefelhaltigen Mitteln empfindlich sind. 0,5% Natronlauge unter Zusatz von Schmierseife ist gelegentlich zur Abtötung von Psyllaeiern verspritzt worden.

Ammoniumsulfat, $(NH_4)_2SO_4$, ist als Mittel gegen Drahtwürmer (S. 160), dann aber auch als Unkrautbekämpfungsmittel verwendet worden, und zwar zuerst von Heinrich.[4]) Nach diesem genügen 200—400 l je Hektar einer 15 bis 30%igen Lösung. Nach Schulz[5]) ist dem schwefelsauren Ammoniak gegenüber dem Eisenvitriol als Unkrautvertilgungsmittel kaum der Vorzug zu geben. Andererseits ist der Kreis der durch dieses Mittel zu vertilgenden Unkräuter größer als bei Eisenvitriol. Leutz[6]) kommt zu dem Urteil, daß schwefelsaures Ammoniak gegen Ackersenf wirkungslos ist, dagegen bezeichnet es Voß[7]) als das beste Spritzmittel gegen Hederich und Ackersenf.

---

[1]) Henning, E., en Lindfors, Th., Krusbärsmjöldaggens bekämpande (Sphaerotheca). Medd. Nr. 208, Centralanst. f. försöksv. pa jordbruksomr. Avd. f. landbruksbot. Nr. **20**. Linköping 1920, 51 S.

[2]) Thompson, N. F., Chemical eradication of the common barberry. U. S. Dep. of Agric. Dept. Circ. **332**, 1924, 4 S.; Thompson, N. F., and Robbins, W. E., Methods of eradicating the common barberry *(Berberis vulgaris L.)*. U. S. Dep. of Agric. Dept. Bull. **1451**, 1926, 44 S.; Lehmann, E., und Kummer, H., Schwarzrostbekämpfung durch Berberitzenausrottung. Stuttgart 1935, 56 S.

[3]) Geller, E., Ein Mittel gegen den Getreiderost (Viehsalz). Illustr. Landw. Zeitg. **46**, 1926, 459.

[4]) Heinrich, Neue Mittel zur Vertilgung von Hederich und Ackersenf. Die Verwendung von Salpeterlösungen zur Hederichvertilgung. Dtsch. Landw. Presse **27**, 1900, 666, 774.

[5]) Schulz, A., Untersuchungen über die Wirkung von Eisenvitriol und schwefelsaurem Ammoniak sowie von Mischungen beider Salze als Unkrautvernichtungsmittel. Inaug. Diss. Königsberg 1904.

[6]) Leutz, J. von, Versuche über die Bekämpfung des Ackersenfs mit mechanischen und chemischen Mitteln. Prakt. Blätter f. Pflanzenbau u. Pflanzenschutz **12**, 1914, 43—46.

[7]) Voß, G., Vergleichende Versuche zur Bekämpfung von Hederich und Ackersenf mit chemischen Mitteln. Fühlings landw. Ztg. **69**, 1920, 226—234.

Ammoniakwasser 4% und Ammoniumkarbonat 12%, 1—1½ l je Quadratmeter sind zur Feststellung der Stärke des Tipulabefalles verwendet worden.[1]) Osterwalder[2]) hatte gewissen Erfolg mit 1%iger Ammoniaklösung bei der Bekämpfung von Kohlhernie.

Kalkstickstoff, grauschwarzes Pulver, das 60—65% Kalziumzyanamid $Ca = N \cdot C \equiv N$, 13% Kohle, 18—28% CaO, 0—5% $CaCl_2$, geringe Mengen SiO_2, SiFe und anderer Verbindungen enthält. Kalziumzyanamid wird durch Zutritt feuchter Luft hydrolysiert in $Ca(OH)_2$ und Zyanamid, die sich weiter verändern und $CaCO_3$, Dizyandiamid, Harnstoff und andere Produkte liefern:

$$2\,CaCN_2 + 2\,H_2O = Ca(OH)_2 + (CN \cdot NH)_2Ca$$

$$(CN \cdot NH)_2Ca + H_2O + CO_2 = CaCO_3 + (CN \cdot NH_2)_2.$$

Unbegrenzt haltbar ist Kalkstickstoff nur in gut verschlossenen Gefäßen.

Kalkstickstoff ist in verschiedenen Formen im Handel: als Perlkalkstickstoff und ungeöltes und geöltes Pulver.

Neben der Anwendung gegen Ackerschnecke, Erdflöhe, Drahtwürmer und Kohlhernie ist vor allem die Anwendung als Unkrautbekämpfungsmittel von Bedeutung. Für diesen Zweck wird der ungeölten Form des Mittels der Vorzug gegeben, weil sie sich leichter verteilen läßt. Die leichte Verteilung ist durch die Feinheit bedingt. Andererseits führt diese Feinheit aber auch zur Belästigung der Arbeiter. Außerdem ist es verhältnismäßig schwer, die kleine Menge — 1—2 dz je Hektar — gleichmäßig zu verteilen. Man mischt daher den Kalkstickstoff mit anderen indifferenten Stoffen wie Sägespäne, Asche, Sand u. dgl. Meistens wird jedoch eine Mischung von 60 kg Kalkstickstoff und 350 kg Hederichkainit je Hektar vorgezogen.[3])

Kalkstickstoff hat gegenüber anderen Unkrautbekämpfungsmitteln den Vorzug, daß auch solche Unkräuter vernichtet werden, die gegen chemische Mittel verhältnismäßig widerstandsfähig sind. So berichtet Kotthoff[4]), daß durch Ausstreuung von Kalkstickstoff im Herbst Windhalm, Miere, Hirtentäschel, Kornblume, Spörgel und Stiefmütterchen im Wintergetreide bekämpft werden können. Nach Thiele[5]) können durch Kalkstickstoff Wicken im Winterroggen vernichtet werden. Auch zur Kornblumenbekämpfung im Wintergetreide ist nach Rudolph[6]) Kalkstickstoff geeignet. In allen Fällen werden die Kulturpflanzen zunächst auch etwas geschädigt, erholen sich aber bald wieder.

[1]) Gasow, H., Lebensweise und Bekämpfung der Wiesenschnaken. Flugbl. **75** d. Biol. Reichsanst. 2. Aufl. 1932.

[2]) Osterwalder, A., Kohlherniebekämpfungsversuche. Landw. Jahrb. d. Schweiz. **43**, 1929, 785—810.

[3]) Braun, H., Das Unkraut und seine Bekämpfung. Flugbl. **23** der Biol. Reichsanst. 7. Aufl. 1935.

[4]) Kotthoff, P., Die Bekämpfung der Unkräuter im Wintergetreide. Landw. Ztg. f. Westf. u. Lippe **85**, 1928, 1076.

[5]) Thiele, K., Beitrag zur Bekämpfung der Wicken im Winterroggen. Hann. Land- u. Forstw. Ztg. **81**, 1928, 162—163.

[6]) Rudolph, Wert und Notwendigkeit der Kornblumenbekämpfung. Fortschr. d. Landw. **6**, 1931, 423—424.

Die Wirkung des Kalkstickstoffs auf die Pflanzen scheint plasmolytischer Art zu sein. Der Zellinhalt wird körnig, die Blattspreite allmählich gelbgrau und früher welk als Stielchen und Stengel.[1])

Eine besondere Bedeutung als Pflanzenschutzmittel kommt dem Kalkstickstoff noch zu, nachdem Hermannes[2]) festgestellt hat, daß mit ihm der Gelbrost *(Puccinia glumarum)* bekämpft werden kann. Gaßner und Straib[3]) haben die Beobachtungen von Hermannes bestätigt, sind aber der Ansicht, daß es nicht ratsam ist, den Kalkstickstoff rein auszustreuen, sondern halten es für besser, ihn mit indifferenten Mitteln zu strecken. Nach Kaufmann[4]) wurden durch die Anwendung von Kalkstickstoff gute Erfolge bei der durch Milben *(Pediculopsis graminum)* hervorgerufenen Weißährigkeit erzielt.

Kalkstickstoff ist auch für Menschen kein vollkommen harmloser Stoff. Gefährdet sind Arbeiter, die während oder nach der Arbeit mit Kalkstickstoff alkoholische Getränke zu sich nehmen.[5])

Kalk benutzt man als Branntkalk, CaO, auch gebrannter Kalk, Stückkalk genannt, oder Kalkhydratpulver, $Ca(OH)_2$, Spritz-, Lösch-, Sackkalk (in Papiersackpackungen im Handel) genannt. Beide, der erste schneller als der letzte, gehen unter Aufnahme von Kohlensäure aus der Luft oder aus dem Boden in kohlensauren Kalk, $CaCO_3$, (Kalkmergel) über, der als chemisch träge Verbindung als Pflanzenschutzmittel wenig Bedeutung hat. Mischkalke sind Mischungen von Branntkalk und Kalkhydrat. 100 Teile CaO entsprechen 132 Teilen $Ca(OH)_2$.

Für den Pflanzenschutz eignet sich in erster Linie möglichst reiner Kalk (Weißkalk, Fettkalk, Marmorkalk) mit nicht zuviel Karbonatgehalt.

Zwischen dem Reichsnährstand, der Fachgruppe Kalkindustrie (Wirtschaftsgruppe Steine und Erden) und der Biologischen Reichsanstalt für Land- und Forstwirtschaft sind folgende Normen[6]) vereinbart worden:

Unter Spritzkalk wird Löschkalk (Kalkhydrat) verstanden.[7]) Die Spritzkalke für Pflanzenschutz[8]) werden wie folgt benannt:

1. Spritzkalk für Pflanzenschutz,
2. Magnesiaspritzkalk für Pflanzenschutz.

Spritzkalke, die über 10% Magnesiumhydroxyd enthalten, sind als „Magnesia-Spritzkalke für Pflanzenschutz" zu bezeichnen.

Der Gehalt an Kalziumhydroxyd + Magnesiumhydroxyd soll 90% betragen, er kann höher sein, darf jedoch 85% bei einem Lieferungsspielraum von 1%

---

[1]) Korsmo, E., Unkräuter im Ackerbau der Neuzeit. Verl. Springer, Berlin 1930, S. 486.

[2]) Hermannes, Rostbekämpfung mit chemischen Mitteln. Mitt. d. DLG. **42**, 1927, 779—780.

[3]) Gaßner, G., und Straib, W., Beitrag zur Frage der Getreiderostbekämpfung auf chemischem Wege. Phytop. Ztschr. **2**, 1930, 361—376.

[4]) Kaufmann, O., Die Weißährigkeit der Wiesengräser und ihre Bekämpfung. Arb. d. Biol. Reichsanst. **13**, 1925, 497—567.

[5]) Flury, F., und Zernik, F., Schädliche Gase. Berlin, 1931, S. 414.

[6]) Nachrichtenbl. f. d. Deutschen Pflanzenschutzdienst **15**, 1935, Nr. 11.

[7]) Branntkalke werden sowohl in Stückenform als auch in gemahlenem Zustande teilweise noch zu Spritzzwecken verwandt, erfordern jedoch besondere Aufwendungen seitens des Verbrauchers. Die vorstehenden Normen betreffen nur Löschkalke (Kalkhydrate).

[8]) Zillig, H., Spritzkalk. Landw. Beilage d. Berncasteler Zeitung vom 21. 6. 1934.

Kalziumhydroxyd + Magnesiumhydroxyd nicht unterschreiten. Die nicht völlig gelöschten Teile werden unter Hinzurechnung des theoretisch erforderlichen Löschwassers dem ermittelten Kalziumhydroxyd und Magnesiumhydroxyd zugerechnet.

Spritzkalke dürfen nicht mehr als 6% Kalziumkarbonat ($CaCO_3$) enthalten.

Die Gehaltsgarantien sind bei den Angeboten und Kaufabschlüssen sowie auf den Rechnungen zu verzeichnen, sie sind ferner auf den zum Versand benutzten Säcken anzugeben. Die Gehaltsangaben beziehen sich bei „Spritzkalk für Pflanzenschutz" auf $Ca(OH)_2 + Mg(OH)_2$.

Bei der Gehaltsfestsetzung für „Magnesia-Spritzkalke für Pflanzenschutz" sind Kalk und Magnesia getrennt anzugeben[1])

Spritzkalk für Pflanzenschutz muß so fein gemahlen werden, daß die Siebrückstände folgende Grenzen nicht überschreiten:

Auf Siebgewebe Nr. 40 (mit 0,15 mm lichter Maschenweite und mit 1600 Maschen/qcm) höchstens 7% Rückstand,

auf Siebgewebe Nr. 12 (mit 0,5 mm lichter Maschenweite und mit 144 Maschen/qcm) höchstens 1% Rückstand.

Der auf dem Sieb Nr. 12 verbleibende Rückstand muß restlos durch das Siebgewebe Nr. 6 (mit 1 mm lichter Maschenweite und mit 36 Maschen/qcm) gehen. Zugrunde gelegt sind die Vorschriften für Siebgewebe Din 1171.

Rückvergütung. Mindergehalte bis zu 1% Kalziumhydroxyd und Magnesiumhydroxyd bleiben unberücksichtigt. Bei höherem Untergehalt ist der gesamte Mindergehalt zu vergüten.

Kalke mit erheblichen Mengen Tonerdesilikat sind wegen Gehaltes an totgebranntem Kalk minderwertig. Dagegen ist der Dolomitkalk mit Magnesiumoxydgehalt, oft mit 25% und mehr MgO, besonders zur Bereitung der Kupferkalkbrühe wegen seiner die Haftfähigkeit der Brühen erhöhenden Eigenschaften beliebt. MgO ist wenig wasserlöslich und in seinem chemischen Verhalten viel träger als CaO. Es ist möglich, daß MgO in Kupferdolomitkalkbrühen mit Arsenmittelzusätzen einen längeren Schutz gegen Arsenschäden gewährt. Vom Dolomitkalk sind größere Mengen für die einzelnen Maßnahmen nötig. So nimmt Zillig[2]) zur Herstellung von 50 l Kalkmilch für Kupferkalkbrühen 350 g Fett- oder Weißkalk oder 600 g Dolomitbranntkalk oder die doppelten Mengen Speck- oder Grubenkalk (50%) oder 400 g Weißkalkhydrat oder 750 g Dolomitkalkhydrat. Dolomitkalk erfordert mehr Zeit zum Löschen und muß dabei flach ausgebreitet werden. Zu hoher Kalkzusatz vermindert die Wirksamkeit der Brühen, beeinträchtigt das Wachstum und kann sogar Verbrennungsschäden an grünen Pflanzenteilen bewirken.[3]) Nach Leibbrandt[4]) ist diese

[1]) Die Titration ergibt nur bei einheitlichen Substanzen genaue Werte. Bei Gemischen von $Ca(OH)_2$ und $Mg(OH)_2$ tritt eine Verschiebung in der Berechnung ein, die bis zu 10% $Mg(OH)_2$ praktisch vernachlässigt werden kann.

[2]) Zillig, H., und Herschler, A., Die Herstellung häufig gebrauchter Spritzbrühen für den Pflanzenschutz. Flugbl. **52** d. Biol. Reichsanst. 4. Aufl. 1936.

[3]) Geßner, A., Beziehungen zwischen dem Kalkgehalt der Spritzbrühe und Verbrennungserscheinungen an Reben. Weinbau u. Kellerwirtschaft **7**, 1928, 51—53.

[4]) Leibbrandt, F., Die Kutikula der Pflanzen und die Schädlingsbekämpfung. Weinbau u. Kellerwirtschaft **8**, 1929, 191—194.

Erscheinung darauf zurückzuführen, daß durch den Überschuß von Kalk die Kutikula von Pflanzen geschädigt wird und den Giften wie Arsen und Kupfer der Zutritt zum Blattinnern ermöglicht wird. Bei Verwendung von zu wenig Kalk treten gleichfalls Schädigungen an den Pflanzen ein. Der Übergang des Kalks in Kalziumkarbonat ist abhängig von der Temperatur und vor allem von der Feuchtigkeit der Luft. Bei hoher Feuchtigkeit (95% r. F.) ist die Umwandlung schon nach etwa 10 Stunden fast vollständig, bei 60% r. F. dauert der Übergang tagelang.[1])

Kalk kommt in Form des gelöschten (Löschkalk, $Ca(OH)_2$) und des ungelöschten (Branntkalk, CaO) Kalkes in erster Linie die Bedeutung eines Hilfsstoffes im Pflanzenschutz vor allem bei der Bereitung der Kupfer- und Schwefelkalkbrühe zu. Eine große Rolle spielt Kalk bei der Bekämpfung der durch Bodensäuren direkt und indirekt bedingten Krankheiten. Damit in Zusammenhang steht die Anwendung des Kalkes gegen Kohlhernie *(Plasmodiophora brassicae)*.[2]) Weiter findet Kalk noch Anwendung gegen verschiedene im Boden lebende Schädlinge, wie Drahtwürmer, Erdraupen (S. 166).[3]) Viel verwendet wird Branntkalk auch zur Bekämpfung von Ackerschnecken. Das Ausstreuen erfolgt am besten spät abends oder am frühen Morgen. Zweckmäßig ist es, die Behandlung nach einer halben Stunde zu wiederholen, weil sich die Schnecken bei der zweiten Behandlung gegen die Einwirkung des Kalkes durch starke Schleimabsonderung schützen. Als Insektizid und Fungizid kommt dem Kalk sonst nur eine geringe Bedeutung zu. Der vielfach im Winter durchgeführten Spritzung mit Kalkmilch kommt nur eine sehr geringe Wirkung gegen Eier, Larven und Insekten, sowie Moose und Flechten zu. Man hat die Wirkung durch Zugabe von 5—6 kg Kochsalz oder Kalisalz und $\frac{1}{2}$ kg Wasserglas auf 100 l Wasser, das 10—15 kg Kalk auf 100 l Wasser enthält, zu verstärken versucht. Die Brühe, die als Theobaldsches Gemisch bezeichnet wird, wird in ihrer Wirkung von Obstbaumkarbolineum und Schwefelkalkbrühe übertroffen. Durch Zusatz von 1 l Krelution IV kann die Wirkung des Theobaldschen Gemisches zwar gesteigert werden, doch ist das Verspritzen dieser stark körnigen Brühe sehr umständlich und führt auch zu starker Abnutzung und häufigen Störungen an den Spritzen. Eine günstige Wirkung hat die Kalkspritzung insofern, als der weiße Belag die Stämme im Frühjahr vor zu starker Erwärmung schützt, dadurch ein zu frühes Austreiben der Knospen und damit Schädigungen durch Frühjahrsfröste verhindert. Staubförmiger Kalk findet Anwendung zur Bekämpfung von Blattwespenlarven (Afterraupen), Erdflöhen, Raupen an Kohl und Gemüse, sowie gegen Spargelkäfer und Spargelhähnchen.[4]) Auch den Apfelschorf (Fusicladium) hat man

[1]) Streeter, L. R., Mader, E. O., and Kokoski, F. J., The adherence of copper dusts to foliage. Phytop. **22**, 1932, 645—650.

[2]) Werth, E., Die Kohlhernie und ihre Bekämpfung. Flugbl. **56** der Biol. Reichsanst. 7. Aufl. 1933. Grundlegende Arbeiten von H. Bremer im Nachr. Bl. f. d. Deutsch. Pflanzenschutzdienst **4**, 1924, 17, 73, Landw. Jahrbücher **59**, 19, 673—685, Deutsche Obst- u. Gemüsebau-Ztg. 1924, 184—186.

[3]) Blunck, H., und Subklew, W., Lebensweise und Bekämpfung der Drahtwürmer. Flugbl. **76** d. Biol. Reichsanst. 3. Aufl. 1934.

[4]) Trappmann, W., Erprobte Mittel gegen tierische Schädlinge. Flugbl. 165—169 d. Biol. Reichsanst. 19. Aufl. 1938.

durch Bestäuben mit Löschkalk zu bekämpfen versucht.[1]) Ob ein durchgreifender Erfolg vor allem bei starkem Befall erzielt werden kann, steht noch nicht fest. Zur Erhöhung der Haltbarkeit von Kartoffeln werden beim Einlagern 500 g Staubkalk zwischen 100 kg Kartoffeln gestreut.[2])

Eisensalze. Als Pflanzenschutzmittel spielt von den Eisensalzen das Eisensulfat, Ferrosulfat oder Eisenvitriol ($FeSO_4 + 7\,H_2O$) die größte Rolle, und zwar in erster Linie als Unkrautbekämpfungsmittel. Es besteht aus hellgrünen, an der Luft unter Verwitterung und Oxydation sich verfärbenden Kristallen. Das Mittel soll zuerst von Marguerite Delacharlonny[3]) zur Vertilgung von Moosen auf Wiesen, und zwar 300—600 kg auf 1 ha verwendet worden sein. Zur Vertilgung von Unkräutern in Haferfeldern wurde eine 10%ige Eisensulfatlösung zuerst von dem französischen Landwirt Martin[4]) 1897 verwendet. Die Wirkung des Eisensulfates wird meistens auf Plasmolyse der Zellen zurückgeführt. Stender[5]) hat aber nachweisen können, daß mehrstündige Plasmolyse auf die Pflanze nicht schädlich wirkt, wenn die Salze wieder ausgelaugt werden. Aslander[6]) konnte ebenfalls feststellen, daß 5%ige Eisensulfatlösung keine Plasmolyse bewirkte, daß aber Sinapispflanzen durch eine solche Lösung abgetötet wurden. Stender[7]) und Schulz[8]) schrieben der Luftfeuchtigkeit eine große Bedeutung bei der Wirkung des Eisensulfates zu, während Gelpke[9]) darauf hinweist, daß das auskristallisierte Salz fester als die Lösung haftet und daß die Kristalle durch den Tau in der folgenden Nacht wieder in Lösung gebracht werden und somit zur Wirkung kommen. Dieselbe Beobachtung wurde auch von Aslander[10]) gemacht. Bei feuchter Luft wurde ein Absterben der Pflanzen nach 4—5 Stunden festgestellt, bei trockener dagegen erst nach 3—4 Tagen je nach der Taubildung in den Nächten. Die verschiedenen Angaben über die Stärke der anzuwendenden Konzentration lassen sich durch die Beobachtung Aslanders, daß die Pflanzen je nachdem, ob sie bei feucht-warmer oder bei trockener kühler Witterung aufgewachsen sind, erklären. Meistens

---

[1]) Holder-Egger, Bestäubungsversuche mit Kalkhydrat zur Bekämpfung des Fusicladiums auf Kernobstbäumen. Obst- und Gemüsebau **77**, 1931, 48—49; Pauck, P., Kalkstaub — ein billiges und wirksames Pflanzenschutzmittel für den Obstbau. Obst- u. Gemüsebau **80**, 1934, 38—40.

[2]) S. a. Korff, G., Kalk als Pflanzenschutzmittel. Kalkverlag, Heft 5, 1929, 32 S.

[3]) Marguerite Delacharlonny, Journ. d'Agric. prat. 1888, 637, zit. nach Hollrung, Die Mittel zur Bekämpfung der Pflanzenkrankheiten, 3. Aufl. Berlin 1923, S. 181.

[4]) Martin, Journ. d'Agric. prat. 1897, zit. nach Hollrung. Die Mittel zur Bekämpfung der Pflanzenkrankheiten, 3. Aufl., Berlin 1923, S. 180.

[5]) Stender, A., Untersuchungen über die Unkrautvertilgung durch Düngesalz. Inaug. Diss. Rostock 1902.

[6]) Aslander, A., Sulphuric acid as a weed spray. Journ. of Agric. Res. **34**, 1927, 1065 bis 1091.

[7]) Stender, A., Inaug. Diss. Rostock 1902.

[8]) Schulz, A., Untersuchungen über die Wirkung von Eisenvitriol und schwefelsaurem Ammoniak sowie von Mischungen beider Salze als Unkrautvernichtungsmittel. Inaug. Diss. Königsberg 1904.

[9]) Gelpke, W., Beiträge zur Unkrautbekämpfung durch chemische Mittel, insbesondere durch Schwefelsäure. Hannover 1914, 72 S.

[10]) Aslander, A., Sulphuric acid as a weed spray. Journ. of Agric. Res. **34**, 1927, 1065 bis 1091.

wird in der Praxis eine 20—25%ige Eisensulfatlösung, und zwar 600—800 l je ha angewendet. Am besten ist die Wirkung auf Hederich- und Ackersenfpflanzen, wenn diese etwa das vierte Blatt gebildet haben.

Die Tatsache, daß die Pflanzen durch die Behandlung mit Mitteln verschieden stark geschädigt werden, wird auf verschiedene Faktoren zurückgeführt. Stender[1]) hat festgestellt, daß die Schädigung im umgekehrten Verhältnis steht zur Menge des Wassers, mit dem die Blätter überzogen sind. Weiter spielt die Behaarung eine Rolle. Dichte Behaarung hindert die Flüssigkeitströpfchen, die Epidermis zu erreichen. Weiter ist die Stellung und Gestalt der Blätter von Einfluß. Je größer die Blattfläche ist und je waagerechter sie steht, um so leichter können die Mittel angreifen. Die Tatsache, daß dikotyle Pflanzen meist stärker angegriffen werden als monokotyle, wird dadurch erklärt, daß bei Monokotylen der Vegetationspunkt geschützt ist, während das bei Dikotylen nicht der Fall ist.

Eisenvitriol wird auch in trockener Form als Streumittel zur Bekämpfung von Unkräutern verwendet. Zur besseren Verteilung wird das gemahlene Eisensulfat mit einem indifferenten Stoff gemischt. Höfers Hederichpulver besteht nach Kotthoff[2]) aus 60—70% $FeSO_4 + 7\,H_2O$ und 25—40% Gips. Andere Zusätze sind Ammoniumsulfat oder Nitrate der Alkaligruppe.[3]) Eine Mischung aus 90% Kalk und 10% Eisensulfat ist für die Bekämpfung von Schnecken empfohlen worden.

Besonders hinzuweisen ist noch auf die Bekämpfung der Kleeseide *(Cuscuta trifolii)* durch Bespritzung mit 15—20%iger Eisensulfatlösung. Bei der Behandlung werden zwar die oberirdischen Teile des Klees zum Absterben gebracht, diese treiben aber bald wieder durch.[4])

Eine besondere Bedeutung haben Eisensalze noch als Mittel zur Bekämpfung der Gelbsucht oder Chlorose der Pflanzen. In den Jahren 1843/44 hat der französische Chemiker Gris[5]) darauf hingewiesen, daß chlorotische Pflanzen ergrünen, sobald man sie durch die Wurzeln verdünnte Lösungen eines Eisensalzes aufsaugen läßt. In Deutschland hat 1859 zuerst Sachs[6]) auf die Bedeutung des Eisens für das Ergrünen der Pflanzen aufmerksam gemacht. Sachs[7]) gibt zwei Formen der Anwendung an: 1. Um die Pflanzen (Gehölze) herum werden in Gruben 1—5 kg Eisensulfat ausgestreut und dieses durch Zufuhr von großen Mengen von Wasser gelöst. 2. An Bäumen werden in den Stamm Löcher bis auf das Kernholz gebohrt. In diese Löcher werden Korke eingepaßt, die in ihrer Durchbohrung rechtwinklig gebogene Glasröhrchen tragen, auf deren aufrechten Schenkel Trichter aufgesetzt werden. In diese Trichter wird Eisen-

---

[1]) Stender, A., Inaug. Diss. Rostock 1902.

[2]) Kotthoff, P., Die Bekämpfung von Ackerunkräutern mit chemischen Mitteln. Ldw. Ztg. f. Westf. u. Lippe **85**, 1928, 478.

[3]) D.R.P. 596881 Kl. 45 l, 1934.

[4]) Martell, P., Die Kleeseide und ihre Bekämpfung. Die kranke Pflanze **12**, 1935, 116 bis 118.

[5]) Gris, L., De l'action composés ferrugieux sur la végétation. Paris 1843, zit. nach Molz, E., Untersuchungen über die Chlorose der Reben. Ztrbl. f. Bakt. II. Abt. **19**, 1907, 465.

[6]) Sachs, J., Vergleichende Vorlesungen über Pflanzenphysiologie. Leipzig 1887, S. 266.

[7]) Sachs, J., Das Eisen und die Chlorose der Pflanzen. Naturwiss. Rundschau **1**, 1886, 257—259.

sulfat- oder -chloridlösung mehrmals gefüllt. Mit der ersten Form der Anwendung hatte auch Goethe[1]) bei Obstbäumen gute Erfolge. Flontier[2]) suchte die Chlorose an Weinstöcken dadurch zu heilen, daß er mit einem Nagelbohrer 6—8 cm tiefe Löcher in die Stöcke bohrte und 33%ige Eisensulfatlösung in die Löcher goß. Ähnliches versuchte Mokrzecki.[3]) Er führte mit Hilfe besonderer Apparate 0,05—0,25%ige Eisensulfatlösungen in die Bäume ein. Dufour[4]) hatte Erfolge, wenn er dem Rebholz durch Bestreichen von Einschnitten eine 20%ige Eisensulfatlösung zuführte. Arnaud[5]) empfiehlt, Vertiefungen von 1,5—2 cm in den erkrankten Stämmen anzubringen und diese mit einer Paste zu füllen, die aus 35—40 g fein gepulvertem Eisensulfat und 20 g Olivenöl besteht. Auch durch Bespritzen mit Lösungen von Eisensalzen hat man Erfolge erzielen können[6]), doch traten leicht Verbrennungen an Blättern auf. Dufour[7]) verwendete deshalb ein Gemisch von 3 kg Eisensulfat und 2½ kg gebranntem Kalk auf 100 l Wasser. Müller-Thurgau[8]) empfiehlt 0,5%ige Eisensulfatlösung oder eine Brühe aus 2 kg Eisensulfat und 2 kg gebranntem Kalk auf 100 l Wasser. Nach Errichelli hat die Anwendung einer Eisenchloridlösung 0,2% 5—6 l je Stock gegenüber Eisensulfat den Vorteil, daß die Wirkung länger anhält.[9]) Während Sachs annahm, daß die Wirkung des Eisensulfates auf eine Wirkung des Eisens zurückzuführen sei, weist insbesondere Molz[10]) daraufhin, daß in kranken Rebteilen oft mehr Eisen als in gesunden vorhanden sei, und stützt sich dabei auf Untersuchungen von Schulze.[11]) Osterwalder[12]) vertritt ebenfalls die Ansicht, daß eine direkte Einwirkung des Eisens nicht anzunehmen sei, daß vielmehr die Wirkung durch die saure Beschaffenheit des Eisensulfates zu erklären sei. Vielfach ist auch über Mißerfolge bei Anwendung

---

[1]) Goethe, R., Eisenvitriol als Heilmittel der Gelbsucht der Obstbäume. Ber. d. Kgl. Lehranst. f. Obst- u. Weinbau 1889/90 30—31.

[2]) Flontier, Rev. vitic. 1896, zit. nach Molz, E., Untersuchungen über die Chlorose der Reben. Ztrbl. f. Bakt. II. Abt. **19**, 1907, S. 468.

[3]) Mokrzecki, S., Über die innere Therapie der Pflanzen. Ztschr. f. Pflanzenkrankh. **13**, 1903, 257—265.

[4]) Dufour, J., Traitement de la chlorose. Chron. agric. du Canton de Vaud. 1903, 447.

[5]) Arnaud, G., Modification in the sulfate of iron treatment for controlling chlorosis of woody plants. Rev. vitic. **51**, 1919, 325—330. Ref. Agric. Gaz. Canada **8**, 1921, 495.

[6]) Guillon, J., La chlorose. Rev. vitic. **18**, 1902, 129; Molz, E., Untersuchungen über die Chlorose der Reben. Ztrbl. f. Bakt. II. Abt. **19**, 1907, 461—480, 715—734, 788—799; **20**, 1907, 71—88, 126—149; Korstian, C. F., Hartley, C., Watts, L. F., and Hahn, G. G., A chlorosis of conifers corrected by spraying with ferrous sulphate. Journ. Agric. Res. **21**, 1921, 153—171.

[7]) Dufour, J., Notiz über eine neue Art der Anwendung von Eisenvitriol bei gelbsüchtigen Pflanzen. Ztschr. f. Pflanzenkrankh. **1**, 1891, 136—137.

[8]) Müller-Thurgau, H., Bekämpfung der Gelbsucht an Reben und Obstbäumen. Schweiz. Ztschr. f. Obst- und Weinbau. **10**, 1901, 238—239.

[9]) Errichelli, zit. nach Weinbau u. Kellerwirtsch. **1**, 1922, 165.

[10]) Molz, E., Untersuchungen über die Chlorose der Reben. Ztrbl. f. Bakt. II. Abt. **19**, 1907, 461—480, 715—734, 788—799; **20**, 1907, 71—88, 126—149.

[11]) Schulze, E., Über die Aschenzusammensetzung von gelbsüchtigen und von gesunden Österreicher Reben. Ann. d. Oenologie, 1873, 14, zit. nach Molz.

[12]) Osterwalder, A., Von der Gelbsucht der Rebe. Schweiz. Ztschr. f. Obst- u. Weinbau **37**, 1928, 105—113.

von Eisensalzen gegen Chlorose berichtet worden.[1]) Diese Tatsache ist ohne weiteres erklärlich; denn unter dem Begriff Chlorose werden Krankheiten zusammengefaßt, die die verschiedensten Ursachen haben. Neben Eisensulfat und Eisenchlorid sind Eisenphosphat, Eisenzitrat[2]), Eisenammoniumzitrat und Eisentartrat verwendet worden. Alben, Cole und Levis[3]) konnten die Rosettenkrankheit von *Carya olivaeformis* mit 0,6—1%iger Eisensulfat- oder Eisenchloridlösung bekämpfen, und zwar durch Eintauchen oder durch Bespritzen. Müller[4]) hat bei nicht zu starkem Auftreten von *Bact. tumefaciens* Erfolge, wenn man die befallenen Stellen abkratzt und mit 20%iger Eisensulfatlösung bestreicht. Nach Niemeyer[5]) ist der Erfolg dieser Behandlung nur gering. Ravaz[6]) empfiehlt zur Bekämpfung der Anthraknose des Weins die Spritzung von 30—35 kg Eisensulfat und 2 l Schwefelsäure auf 100 l Wasser im unbelaubten Zustand.

Bariumchlorid, $BaCl_2 + 2\,H_2O$, ein billiges, leicht wasserlösliches, bitterschmeckendes Salz. Da die Haftfähigkeit der Bariumchloridlösung gering ist, empfiehlt sich nach Trappmann[7]) ein Zusatz von 2% Stärke oder ½% Leim oder 2% Melasse. Das Mittel ist zwar gefahrloser für Mensch und Haustier als Arsen, steht diesem aber in der Wirkung beträchtlich nach und wirkt vor allem auch langsamer. Gegen Blattwespenlarven ist es 1—2%ig, gegen Raupen 2—4%ig, und gegen Käfer (besonders gegen Rübenrüsselkäfer) 4—6%ig anzuwenden. Braßler[8]) empfiehlt 1—2%ige Bariumchloridlösung mit 2% Melassezusatz gegen den Schwarzen Schmutzblattkäfer *(Galeruca tanaceti L.)*. Nach Großheim[9]) wirkte eine 4%ige Bariumchloridlösung gut gegen verschiedene Arten der Gattung Sitona.

Bariumoxyd, BaO, Bariumhydroxyd, $Ba(OH)_2 + 8\,H_2O$, und Bariumkarbonat, $BaCO_3$, sollen wirksame Mittel gegen Kohlhernie sein.[10]) Gegen Feldmäuse ist nach Sachtleben[11]) scharfgebackenes, mit Magermilch an-

---

[1]) U. a. Dementjew, A., Die Chlorose der Pflanzen und Mittel zu ihrer Bekämpfung. Ztschr. f. Pflanzenkrankh. **13**, 1903, 321—338; Zschokke, Th., Versuche über die Bekämpfung der Bleichsucht bei Birnbäumen. Ber. Schweiz. Versuchsanst. Wädenswil, 1909/10, 432.

[2]) v. Poeteren, N., De bestreijding van chlorose bij vruchtboomen door het invendig todienen van ijzerzout. Tijdschrift over Plantenziekten **41**, 1935, 315—316.

[3]) Alben, A. O., Cole, J. R., and Levis, R. D., Chemical treatment of pecan rosette. Phytop. **22**, 1932, 595—601.

[4]) Müller, K., Grind des Weinstockes. Weinbaulexikon, Verl. Parey. Berlin 1930, S. 306.

[5]) Niemeyer, L., Die durch *Pseudomonas tumefaciens* (E. F. Smith und Townsend) Stevens verursachte Mauke der Weinreben. Ztrbl. f. Bakt. II. Abt. **92**, 1935, 116—162.

[6]) Ravaz, L., Anthraknose *(Gloeosporium ampelophagum)*. Progrès agric. et vitic. **87**, 1927, 3—7, 57—60.

[7]) Trappmann, W., Erprobte Mittel gegen tierische Schädlinge. Flugbl. **165—169** der Biol. Reichsanst. 19. Aufl. 1938.

[8]) Braßler, K., Schwarzer Schmutzblattkäfer *(Galeruca tanaceti L.)*, ein neuer Meerrettichschädling? Obst- u. Gemüsebau **3**, 1930, 46.

[9]) Großheim, N. A., Beiträge zum Studium der Gattung Sitona. Bull. Mleev. Hortic. Exp. Stat. 1928, 57 (russisch) Ref. Ztrbl. f. Bakt. II. Abt. **81**, 1930, 154.

[10]) Naumov, N., L'action du calcium et de certains autres métaux dans le mode d'infection du chou par l'hernie. Défense des plantes **4**, 1927, 320—328 (russisch).

[11]) Sachtleben, H., Die Bekämpfung der Feldmäuse. Flugbl. **13** d. Biol. Reichsanst. 8. Aufl. 1933.

gefeuchtetes Brot aus 80 Teilen Weizenmehl und 20 Teilen Bariumkarbonat, nach Trappmann[1]) auch teigartige Massen aus verschiedenen Nahrungsmitteln mit 20% Bariumkarbonat brauchbar.

Die letale Dosis der Bariumsalze soll für Menschen 1—2 g betragen. Für Hühner beträgt die tödliche Dosis $BaCO_3$ 0,6—0,8 g je Kilogramm.

Bariumarsenate unter Arsenverbindungen (S. 413).

Bariumpolysulfide unter Schwefel und Sulfide (S. 429).

Magnesiumsulfat, $MgSO_4 + 7\,H_2O$, Bittersalz, kann nach Kotte[2]) als Ersatzmittel in Kupferkalk-Schweinfurtergrün-Brühen in den Fällen angewendet werden, in denen die Brühe nur als Insektizid verwendet wird und die Kupferkalkteilchen lediglich als Träger für die Arsensalzteilchen dienen sollen. Nach den Feststellungen von Hengl[3]) wird durch Magnesiumsulfat die Schwebefähigkeit der Teilchen in der Kupferkalkbrühe verbessert, nicht aber die Wirksamkeit.

Zacher und Kunike[4]) konnten bei ihren Versuchen eine gute Wirkung von Magnesiumkarbonat, $MgCO_3$, und Magnesiumoxyd, MgO, gegen Kornkäfer und andere Insekten feststellen. Die genannten Autoren nehmen an, daß die Wirksamkeit darauf zurückzuführen ist, daß durch das Mittel den Tieren Wasser entzogen wird. In feuchter Luft erwies sich nämlich das Einstäuben als unwirksam. Bei 70% Luftfeuchtigkeit trat die insektizide Wirkung noch ein. Keimschäden wurden durch die genannten Mittel nicht verursacht. Gasow[5]) hat darauf hingewiesen, daß die Anwendung des Magnesiumoxyds nicht ganz unbedenklich bei Brotgetreide ist, und daß infolgedessen in dieser Richtung Versuche durchgeführt werden. Bei Saatgut würde eine Trockenbeizung nicht mehr möglich sein, weil das mit Magnesiumoxyd eingepuderte Getreide die Trockenbeize nicht mehr festhält. Über das von Gasow vorgeschlagene Köderverfahren mit Magnesiumoxyd liegen Erfahrungen nicht vor. Naumov[6]) stellte eine gute Wirkung von Magnesiumkarbonat und Magnesiumoxyd gegen Kohlhernie fest.

Magnesiumsilikat, Talkum s. Füll- und Trägerstoffe (S. 543).

Magnesiumarsenat s. Arsenverbindungen (S. 413).

Magnesiumkalk s. Kalk (S. 372).

Aluminiumsalze. In erster Linie Alaun, $AlK(SO_4)_2 + 12\,H_2O$, und Aluminiumsulfat, $Al_2(SO_4)_3$, sind als teilweiser Ersatz des Kupfersulfates in der Kupferkalkbrühe verwendet worden (s. unter Kupferkalkbrühe S. 352).

---

[1]) Trappmann, W., Schädlingsbekämpfung, Verl. Hirzel. Leipzig 1927, S. 385.

[2]) Kotte, W., Prüfung von Rebschädlingsmitteln im Jahre 1924. Weinbau u. Kellerwirtschaft **4**, 1925, 11.

[3]) Hengl, F., Vergleichende Versuche gegen pilzliche Rebenschädlinge in den Jahren 1925 bis 1927. Wein u. Rebe **10**, 1928, 340—351.

[4]) Zacher, E., und Kunike, G., Beiträge zur Kenntnis der Vorratsschädlinge. Untersuchungen über die insektizide Wirkung von Oxyden und Karbonaten. Arb. d. Biol. Reichsanstalt **18**, 1931, 201—231.

[5]) Gasow, H., Zur Frage der Kornkäferbekämpfung.. Landw. Ztg. f. Westf. u. Lippe **86**, 1929, 792—793.

[6]) Naumov, N., L'action du calcium et de certains autres métaux dans le mode d'infection du chou par l'hernie. Défense des plantes **4**, 1927, 320—328.

Zinksulfat, $ZnSO_4 + 7\,H_2O$. Anwendung als Zinkkalkbrühe (s. unter Kupferkalkbrühe S. 353).

Zinkchlorid, $ZnCl_2$. Farbloses, sehr hygroskopisches Salz, wird nach verschiedenen Verfahren als Holzkonservierungsmittel viel benutzt.

Mangansulfat, $MnSO_4 + 4\,H_2O$. Blaßrosa Kristalle, als Pulver farblos, dient als Streumittel, 50 kg je Hektar, oder als Spritzmittel, 5—10% Lösung 500—1000 l auf 1 ha als Mittel zur Bekämpfung der Dörrfleckenkrankheit des Hafers.[1])

Kaliumpermanganat, $KMnO_4$, ist verschiedentlich als Pflanzenschutzmittel zur Bekämpfung der Rebenperonospora, der Blutlaus, von Blattläusen[2]) und anderen Schädlingen verwendet worden. Es hat aber in allen Fällen eine ausreichende Wirkung nicht gezeigt. Zur Beschleunigung der Verdampfung von Formaldehyd wird es diesem zugesetzt (S. 464).

Manganarsenat s. unter Arsen (S. 413).

Eisenarsenat s. unter Arsen (S. 413).

Chromisalze, Verbindungen mit dreiwertigem Chrom, können nach einem Patent der I. G.-Farbenindustrie[3]) in Mischung mit Kupfer- und Erdalkalisalzen zur Unkrautbekämpfung auf Getreidefeldern dienen.

Cerisulfate als Abfallprodukte der Thoriumgewinnung haben nur während des Krieges wegen Rohstoffmangels als Ersatz für Kupferkalkbrühe (Perozidbrühe) Bedeutung gehabt. Perozid enthielt nach Wöber[4]) außer 23% Ceroxyd noch 14% Neodymoxyd, 12% Lanthanoxyd sowie sehr kleine Mengen anderer Oxyde in Form von Sulfaten.

3. Arsenverbindungen

α) Geschichte der Anwendung der Arsenmittel

Die umfangreichste und mannigfaltigste Gruppe von Schädlingsbekämpfungsmitteln umfaßt die Arsenmittel. Ihre Bedeutung für den Pflanzenschutz ergibt sich am besten an Hand von Jahreszahlen, die Marksteine in der Geschichte und in der Entwicklung der Arsenanwendung gegen Schädlinge darstellen. Diese Entwicklung und Ausarbeitung der Arsenpräparate erfolgte im letzten Drittel des vorigen Jahrhunderts fast ausschließlich in den Vereinigten Staaten von Nordamerika, meist veranlaßt durch das starke Auftreten irgendwelcher Schädlinge (Kartoffelkäfer, Schwammspinner, Frostspanner, Baumwollkapselkäfer, Obstmade usw.), die in den ausgedehnten Anbaugebieten die Ernten besonders stark minderten oder gar in Frage stellten und die Ausarbeitung brauchbarer Bekämpfungsmittel infolgedessen erforderlich machten.[5])

---

[1]) Rademacher, B., Die Dörrfleckenkrankheit. Flugbl. **136** der Biol. Reichsanst. 1935.

[2]) Hahmann, C., Blattläuse und übermangansaures Kali. Die kranke Pflanze **10**, 1933, 104—105.

[3]) D.R.P. 552824.

[4]) Wöber, A., Die fungizide Wirkung der verschiedenen Metalle gegen *Plasmopara viticola Berl. et de Toni* und ihre Stellung im periodischen System der Elemente. Ztschr. f. Pflanzenkrankh. **30**, 1920, 51—59.

[5]) Metcalf, C. L., Progress in spraying and dusting methods during the past 75 years. Transaction Illinois Stat. Hort. Soc. 1930, 287—307.

Nach Hollrung[1]) sollen die ältesten Angaben über Verwendung von Arsenik zur Getreidebeizung auf das Jahr 1740 zurückreichen. Auch die Verwendung arsenhaltiger Mittel als Insektizide war um die Mitte des vorigen Jahrhunderts bekannt, wurde doch in Frankreich durch ein Gesetz ihre Verwendung als Fraßgifte, Giftköder und als Getreidebeizmittel bereits 1846 verboten. Etwa 20 Jahre später setzte dann in USA. die gewaltige Entwicklung der Arsenmittelausarbeitung und -anwendung ein, wobei sich nacheinander drei wichtige Arsenmittel — Schweinfurtergrün, Bleiarsenat, Kalziumarsenat — den Vorrang streitig machten. Schweinfurtergrün (Pariser Grün) wurde zum erstenmal 1867 gegen den Kartoffelkäfer, 1872 gegen den Frostspanner und gegen Baumwollraupen und 1878 gegen Obstmade angewendet. In den Jahren 1878 und 1879 benutzte man gegen diese Schädlinge versuchsweise Londoner Purpur, ein Kalziumarsenit und Kalziumarsenat enthaltendes Abfallprodukt der Anilinfabrikation, das neben Schweinfurtergrün in der Zeit von 1885—1890 gegen Spannerraupen auch in gewissem Umfange verwendet wurde. Bleiarsenat, das 1892 gegen Schwammspinner zum erstenmal versucht wurde, fand seine Ausarbeitung als Spritzmittel und in noch weiterem Umfange als Stäubemittel in den Jahren 1903—1910 und verdrängte um 1908 schnell das Schweinfurtergrün. Kalziumarsenat, das bereits 1889 versuchsweise benutzt wurde, jedoch sehr starke Schädigungen an den behandelten Pflanzen hervorrief, wurde erst 1912—1915 als Stäubemittel für Obst- und Baumwollkulturen ausgearbeitet und war 1919 in USA. allgemein neben Bleiarsenat im Gebrauch. In den Baumwollkulturen der Vereinigten Staaten wurden 1920 ca. 16000 t Kalziumarsenat verbraucht. Im Jahre 1921 fand in Ohio die erste Arsenverstäubung vom Flugzeug statt, ein Ereignis, das eine weitere ausgedehnte Anwendung der Arsenstäubemittel in vielen Staaten der Erde nach sich zog.

Für die Ausarbeitung der Arsenmethode sind noch folgende Zahlen wichtig: 1889 wurde zum ersten Male die Kombination des Schweinfurtergrüns mit einem Fungizid versucht, 1913 strebte man danach, durch Zusätze (Kasein) die Regenbeständigkeit der Arsenpräparate zu verbessern.

Außer als Spritz- und Stäubemittel wurden die Arsenmittel zu Anfang des Jahrhunderts auch als Giftköder angewandt. Im Jahre 1909 wurden von der Südafrikanischen Regierung beträchtliche Mengen Natriumarsenit bereits zur Heuschreckenbekämpfung an die Farmer abgegeben[3]), und in Südrußland wurden im gleichen Jahre über 1000 t Schweinfurtergrün zur Heuschreckenbekämpfung verwendet.[2])

Mit der Arsenanwendung kamen auch bald die „Arsensorgen". Die durch Arsenmittel oft verursachten Blattschäden suchte man schon 1889 durch Kalkzusatz zu vermeiden. Weiterhin verursachte der auf den Früchten verbleibende Arsenbelag schon frühzeitig in hygienischer Beziehung Bedenken, so daß man ebenfalls im Jahre 1889 z. B. durch Eintauchen der behandelten Trauben in Essigwasser den Spritzbelag zu entfernen suchte. Zum Problem wurde jedoch die Frage der Entfernung des Arsenbelages in fast allen Staaten erst in den Jahren 1920—1930, nachdem die Arsenmittel in weitestem Umfange in den Wein- und Obstbau Einzug gehalten hatten. Man versuchte, die Arsenmittel zum Teil durch Ölspritzmittel zu ersetzen oder aber ihre Wirkung durch Zusatz bestimmter Öle so zu steigern, daß eine Herabsetzung ihres Arsengehaltes möglich würde. Andererseits haben sich in diesen Jahren die verschiedensten Waschverfahren in Amerika, Südafrika und Australien zur Entfernung des Arsenbelages von Früchten herausgebildet (S. 398).

In Deutschland[3]) setzten sich die Arsenmittel, da im Weinbau zur Traubenwicklerbekämpfung bis zum Weltkriege ausschließlich Tabakextrakt verwendet wurde, erst viel später durch. Zwar hatte schon Bassermann-Jordan 1905 Schweinfurtergrün gegen den Heuwurm angewandt und auch Dewitz und Lüstner hatten wenige Jahre später mit Schweinfurtergrün Versuche im Weinbaugebiet der Mosel und des Rheingaues begonnen. Die allgemeine Anwendung aber setzte erst 1917 ein, als infolge der Kriegsverhältnisse in Deutschland der Tabakextrakt nicht mehr in genügenden Mengen zur Verfügung stand. Für die Anwendung

---

[1]) Hollrung, M., zitiert S. 366.

[2]) Fulmek, L., Zur Arsenfrage im Pflanzenschutzdienst. Arch. f. Chemie u. Mikroskopie 1913, H. 6 und Verh. d. Deutschen Ges. für ang. Entom. (Sept. 1918). Berlin 1919.

[3]) Stellwaag, F., Der Gebrauch der Arsenmittel im Deutschen Pflanzenschutz. Flugschrift Nr. 11 der Dtsch. Ges. f. angew. Entom. Berlin 1926 (Literatur).

der Arsenpräparate traten u. a. Morstatt[1]), Reh[2]), Müller[3]), Escherich[4]), Stellwaag[5]) und Schätzlein[6]) ein. Im Jahre 1925 wurden nach Stellwaag zur Heu- und Sauerwurmbekämpfung in der Pfalz 300 t Arsenmittel, im Jahre 1926 auf einer Fläche von 9000 ha insgesamt 600 t Arsenstäubemittel, 35 t Arsenspritzmittel und 36 t Tabakextrakt verbraucht. Groß sind die Mengen Arsenpräparate, die heute in allen Erdteilen als Spritz- oder Stäubemittel oder als Streumittel (insbesondere als Heuschreckengiftköder) benötigt werden. Die Bedeutung der Arsenmittel für den Pflanzenschutz zeigen besonders die von Roark[7]) gegebenen Zahlen der allein schon in USA. 1934 verbrauchten Arsenmengen:

Schweinfurtergrün	4000000 pounds
Bleiarsenat	40000000 pounds
Kalziumarsenat	30000000 pounds
Arsenik (gegen Heuschrecken).	7924000 pounds
Natriumarsenit (gegen Heuschrecken) . .	175000 gallons.

β) Allgemeines über die Anwendung der Arsenmittel

Arsenhaltige Mittel werden als Magengifte, seltener als Kontaktgifte in den verschiedensten Anwendungsformen und Anwendungsverfahren benutzt.[8])

Als Spritzmittel werden sie mit Hilfe von Hand-, Rücken-, Karren- oder Motorspritzen auf die bedrohten Pflanzen gebracht. In Sonderfällen sind besondere Spritzdüsen[9]) verwandt worden, die die Anwendung auf ganz bestimmte Teile der Pflanzen beschränken. Im Weinbau wird eine auf Gescheine und Trauben begrenzte intensive Anwendung der Arsenspritzmittel durch Verwendung besonderer Revolverzerstäuber[10]) ermöglicht.

Die Empfindlichkeit der Pflanzen verbietet die Anwendung wasserlöslicher Arsenverbindungen. Außer Schweinfurtergrün (S. 406) haben daher Salze der

---

[1]) Morstatt, H., Die Verwendung des Arsens im Weinbau und sein Vorkommen im Wein. Süddeutsche Apotheker-Zeitung **47**, 1907; ders., Die Heu- und Sauerwurmbekämpfung im Weinbau und die Bekämpfungsversuche mit Arsenpräparaten. Mitt. üb. Weinbau und Kellerwirtschaft **21**, 1909, 58—64.

[2]) Reh, L., Phytopathologisches aus Holland. Ztschr. f. angew. Entom. **10**, 1924, 213.

[3]) Müller, K., Arsenbrühen als Ersatz für Nikotinbrühen. Wein u. Rebe **1**, 1919, 182—186 (und viele spätere Arb.).

[4]) Escherich, K., Ein großer Fortschritt in der Schädlingsbekämpfung (Schweinfurtergrün). Mitt. d. D. L. G. 1921, 293.

[5]) Stellwaag, F., zitiert S. 381 (Literatur!).

[6]) Schätzlein, Chr., Sauerwurm-Bekämpfungsversuche mit verschiedenen Spritzmitteln. Wein und Rebe **1**, 1919, 653—657.

[7]) Roark, R. C., Insecticides and fungicides. Industrial and engineering Chemistry. **27**, Nr. 5, 1935, 530—532.

[8]) Eingehende Darstellungen über die Verwendung von Arsenmitteln bringen folgende Zusammenfassungen: Wardle, R. A., and Buckle, P., The principles of Insect control. Manchester 1923; Hollrung, M., Die Mittel zur Bekämpfung der Pflanzenkrankheiten. Berlin. 3. Aufl. 1923; Anderson, O. G., and Roth, F. C., Insecticides and fungicides, spraying and dusting equipment. New York 1923; Bourcart, E., Insecticides, fungicides and weedkillers. 2. ed. from T. R. Burton, London 1925; Stellwaag, F., Der Gebrauch der Arsenmittel im deutschen Pflanzenschutz. Flugschrift **11** der Dtsch. Ges. f. angew. Entom. Berlin 1926; Trappmann, W., Schädlingsbekämpfung. Grundlagen und Methoden im Pflanzenschutz. Leipzig 1927; Martin, H., The scientific principles of plant protection with special reference to chemical control. 2. ed. London 1936.

[9]) Schwartz, W., Über Versuche mit „Hylarsol" gegen *Hylobius abietis*. Ztschr. f. Forst- und Jagdwesen, 1933, H. 3.

[10]) Müller, K., Rebschädlinge und ihre neuzeitliche Bekämpfung. Karlsruhe 1922.

arsenigen Säure als Spritzmittel kaum Verwendung gefunden. Von den Salzen der Arsensäure fanden bisher nur Bleiarsenat und Kalziumarsenat größere Verbreitung. Die Mittel, für welche hinsichtlich ihrer physikalischen und chemischen Eigenschaften Normen (S. 408 und 412) aufgestellt wurden, werden als Suspensionen benutzt, wobei bestimmte Zusätze oft eine ausreichende Schwebefähigkeit sichern. Die im Handel befindlichen Arsenpräparate sind meist trockene Pulver, die mit wenig Wasser angerührt werden, bevor man sie der Spritzbrühe zufügt. Seltener (z. B. bei Bleiarsenat) sind auch stark konzentrierte Suspensionen („Pasten") im Handel, die in dem Liefergefäß umgerührt umd dann der gesamten Spritzflüssigkeit beigegeben werden können. Die Pastenform hat sich nicht durchsetzen können, da die Präparate meist schon nach kurzer Zeit absetzen, starken Bodensatz bilden und daher nicht lange lagerfähig sind. Auch die Herstellung sog. kolloidaler Arsenpräparate[1]) ist verschiedentlich versucht worden, weil man glaubte, durch eine außerordentliche Feinheit die Wirkung steigern zu können.

Es zeigte sich, daß mit zunehmender Feinheit die Möglichkeit der Blattschädigungen wächst, daß aber bei längerer Lagerung auch diese Präparate nicht kolloidal bleiben, sondern nach mehr oder weniger kurzer Lagerung erhebliche Bodensätze bilden. In das andere Extrem verfiel man, als man versuchte, staubförmige Arsenpräparate wie Schokolade in Tafeln[2]) zu pressen, um durch Abbrechen von Riegeln bestimmter Größe eine einfache, das Abwägen ersparende Dosierung zu ermöglichen. Die Präparate haben sich nicht eingeführt, weil die Dosierung doch nicht genau genug war und auch sonstige Nachteile (geringe Schwebefähigkeit) mit der Tafelpressung verbunden waren.

Die Arsenbrühen werden zur gleichzeitigen Bekämpfung von beißenden und saugenden Insekten und Pilzkrankheiten oft mit Berührungsgiften (Nikotin-, Pyrethrum-, Derrispräparaten[3])) und mit fungiziden Mitteln (Kupfer- und schwefelhaltige Mittel[4])) gemischt und zusammen verspritzt. Die Kombinationen sind möglich, wenn beim Zusammenbringen nicht durch chemische Reaktionen die insektizide oder fungizide Wirkung herabgesetzt wird oder pflanzenschädigende Verbindungen in der Mischung entstehen[5]). Oft werden den Arsenbrühen auch andere Beistoffe (Seife, Öle usw.) zur Verbesserung der Be-

[1]) Sur la préparation et les propriétés de l'arseniate de plomb colloidale. Rev. d. zool. agric. **22**, 1924, 73—74; D. R. P. Nr. 564840 vom 10. 11. 1932; Trappmann, W., Schädlingsbekämpfung. Leipzig 1927 (S. 236 und 247).

[2]) Escherich, K., Uraniagrün in Tafelform. Ztschr. f. angew. Entom. **8**, 1921, H. 1, 188; Stellwaag, F., Elhardts Grüntafeln, eine wesentliche Neuerung in der Schädlingsbekämpfung. Wein u. Rebe, **2**, 1921, 593—594.

[3]) s. allg. Zusammenstellung S. 382, Fußnote 8.

[4]) Biol. Reichsanst., Leitsätze für die Schädlingsbekämpfung im Stein- und Kernobstbau; Leitsätze für die Schädlingsbekämpfung im Weinbau; Trappmann, W., Erprobte Mittel gegen tierische Schädlinge. Flugblatt **165—169** der Biol. Reichsanst. 19. Aufl. 1938; Goodwin, W., and Martin, H., The lime-sulphur-calcium arsenate spray. Journ. Agric. Sci. **16**, 1926, 596—606; dies., The chemical effect of the addition of a "spreader" to the mixed lime sulphur-lead arsenate spray. Journ. Agric. Sci. **15**, 1925, 476—490; Thatcher, R. W., and Streeter, L. R., Chemical studies of the combined lead arsenate and lime-sulphur spray. New York Agric. Stat. Bull. **521**, 1924.

[5]) Marshall, J., and Groves, K., Three year study of calcium arsenate for codling moth control. Journ. econ. Entom. **29**, 1936, 658—669.

netzungsfähigkeit und Regenbeständigkeit oder zur Steigerung der insektiziden Wirkung zugesetzt.[1]) Den größten Antrieb zur Ausarbeitung solcher Kombinationen und Zusätze hat die Schädlingsbekämpfung im Obstbau gegeben, da dort eine gleichzeitige Bekämpfung von Obstmade, Fusikladium und Blattläusen möglich und oft auch sehr erwünscht ist und die Schwierigkeit der Obstmadenbekämpfung eine ständige Steigerung und Verbesserung der Bekämpfungsmaßnahmen erforderlich machte (S. 388).

Die wasserlöslichen und daher giftigeren Salze der arsenigen Säure und der Arsensäure haben als Spritzmittel nur dort Verwendung finden können, wo eine schonende Behandlung der Pflanzen nicht erforderlich war (z. B. zur Heuschreckenbekämpfung[2]) auf Ödländereien) oder wo Pflanzen als Unkräuter oder Zwischenwirte vernichtet werden sollten[3]). Die Verteilung geschah in solchen Fällen auch oft in gröberer Form als Gießmittel.

Arsenbrühen (Lösungen und Suspensionen) sind endlich auch als Tauchmittel benutzt worden, wenn es galt, Pflanzenteile (z. B. Gras zur Heuschreckenbekämpfung[4]), Zwiebelstücke[5]) zur Bekämpfung der Zwiebelfliege) mit Arsenmitteln anzufeuchten und dann auszulegen.

Auf die Anwendung flüssiger arsenhaltiger Präparate als Beizmittel[6]) und als Impfmittel (mit besonderen Spritzen werden Arsenlösungen z. B. in abgeschnittene Unkräuter (Disteln) zur Vernichtung der im Boden verbleibenden Wurzeln[7]) verspritzt; Arsenlösungen werden auch zur Vernichtung von Bäumen und Baumstubben[8]) in dieselben eingebracht) oder als Anstrich- und Imprägnierungsmittel (zur Holzkonservierung)[9]) sei nur hingewiesen.

Als Stäubemittel werden Arsenverbindungen verwandt, wenn es gilt, in kürzester Zeit große Flächen mit einem Arsenbelag zu bedecken und dadurch die Kulturen zu schützen. Die Verteilung der Pulver geschieht mit Hilfe von Hand-, Rücken-, Karren- oder Motorverstäubern[10]) oder vom Flugzeug.[11]) Bei niedrigen, in Reihen stehenden Feldkulturen (z. B. Rüben) kann durch Be-

[1]) Marshall, J., and Groves, K., The present status of calcium arsenate in codling moth control. Proc. 31. Meet. Wash. State Hortic. Assoc. 1935. Washington 142—149; Webster, R. L., Arsenical deposit and codling moth control. Journ. econ. Entom. **27**, 1934, 410—417; Hood, Ch. E., Fish oil as an adhesive in lead arsenate spray. U. S. Dept. Agric. Wash. Techn. Bull. **111**, 1929.

[2]) vgl. Bücher, Parfentjew, Uvarov, Morstatt zit. S. 316 u. 317.

[3]) Fürst, F., Chemische Pflanzengifte als Unkrautvertilgungsmittel. Prakt. Blätter für Pflanzenschutz **13**, 1935, 1—27; Thompson, N., Eradicating the common barberry by means of chemicals. Phytopathology **13**, 1923, 48.

[4]) s. oben Fußnote 2.

[5]) Kästner, A., zitiert S. 439, Fußn. 4; ders., Die Zwiebelfliege. Der Obst- u. Gemüsebau **75**, 1929, 92; **76**, 1930, 82—83; Flugblatt 23 d. Versuchsstat. f. Pflanzenschutz, Halle.

[6]) Riehm, E., Saat- und Pflanzgutentseuchung. Dieses Handbuch VI, 1937, S. 213.

[7]) z. B. Spritze „Disteltod".

[8]) Kolbe, W., Die Klärung von Urwaldgelände in Australien. Tropenpflanzer **29**, 1926, 259—265; Zerstören von Bäumen (Notiz). Chemiker-Zeitung Nr. 71 vom 4. 9. 1935, S. 727.

[9]) Häger, B., A new method for impregnation of wood. Chem. Abstr. **30**, 1936, 262; Arsenical wood preservatives. Chem. Trade. Journ. **99**, 1936, 171.

[10]) Zillig, H., vgl. dieses Handbuch Bd. VI, Spritz- u. Stäubeapparate.

[11]) Voelkel, H., vgl. dieses Handbuch Bd. VI, Schädlingsbekämpfung mit Flugzeugen.

nutzung von Verstäubebeuteln[1]) eine sparsame Anwendung der Stäubemittel erzielt werden. Die Verstäubung vom Flugzeug aus, die in Deutschland besonders im Forst in großem Umfang angewandt wurde, hat eine sehr weitgehende Ausarbeitung und Verbesserung der Arsenstäubemittel und insbesondere der Kalziumarsenatstäubemittel zur Folge gehabt.[2])

Als Streumittel sind Arsenpulver (z. B. Bleiarsenat) auch dem Boden beigemischt worden, um Bodenschädlinge (Engerlinge, Larven des *Japanese beetle*[3])) zu bekämpfen. Durch Ausstreuen oder Verstäuben von Arsenstäubemitteln auf Gewässer vom Flugzeug aus hat man erfolgreich in Rußland die Mückenbekämpfung[4]) durchgeführt.

Eine ausgedehnte Verwendung fanden die Arsenverbindungen als Ködermittel[5]), bei welchen die für die Schädlinge in Frage kommenden Nährpflanzen oder besondere Lockspeisen mit Arsenmitteln (meist Arsenik oder Natriumarsenit, seltener Schweinfurtergrün, Bleiarseniat oder Kalziumarseniat) versetzt wurden. Die Anwendungsvorschriften sind so zahlreich und mannigfaltig, daß hier nur eine Auswahl von Literatur und die hauptsächlichsten Anwendungsverfahren angegeben werden können, zumal im 4. und 5. Band dieses Handbuches Einzelheiten der Bekämpfungsverfahren bei den einzelnen Schädlingen schon angegeben sind.

Feste arsenhaltige Ködermittel finden unter Mitbenutzung von Nähr- und Lockmitteln Anwendung gegen Nagetiere[6]), beißenden Isekten (arsenhaltige Streuköder[7])),

[1]) Blunck, H., und Görnitz, K., Lebensgeschichte und Bekämpfung der Rübenaaskäfer. Arb. a. d. Biol. Reichsanst. **12**, 1925, 31—49.; Blunck, H., und Janisch, R., Bericht über Versuche zur Bekämpfung der Rübenaaskäfer im Jahre 1923. Ebd. **13**, 1925, 433—496.

[2]) Eidmann, H., Die Flugzeugbestäubung der Forstschädlinge und ihre Organisation im Lichte neuzeitlicher Erfahrung und Forschung. Ztschr. f. Forst- u. Jagdwesen **65**, 1933, 24—48, 65—92; Wolff, M., Fünf Jahre Arsenkampf gegen Forstschädlinge. Ebd. **62**, 1930, 456—497; Voelkel, H., Schädlingsbekämpfung mit Flugzeugen. In diesem Handbuch Bd. IV.

[3]) Thiem, H., Bodenentseuchung. Dieses Handbuch Bd. VI, 1937, S. 162—163.

[4]) Martini, E., Das Bestäubungs- besonders Schweinfurtergrünverfahren in der Malariabekämpfung. Ztschr. f. Desinfektions- u. Gesundheitswesen **23**, 1931, 151—166.

[5]) Krieg, H., Schädlingsbekämpfung mit arsenhaltigen Ködermitteln. Ztrbl. f. Bakt. II, **65**, 1925, 59—62.

[6]) vgl. Bd. IV, 4. Aufl., dieses Handbuches S. 865 (Ziesel), S. 874 (Rennmäuse), S. 878 (Ratten), S. 905 (Wühlmäuse); Reichsgesundheitsamt, Die Bekämpfung der Ratten und Hausmäuse. Merkbl. 4. Aufl. Berlin 1930; Saling, Th., Rattenbüchlein. E. Deleiter, Dresden; Schander, R., und Goetze, G., Über Ratten und Rattenbekämpfung. Ztrlbl. f. Bakt. II, **81**, 1930, 260—284, 336—367, 481—501; Koller, R., Das Rattenbuch. Verl. M. & H. Schoper, Hannover 1922.

[7]) vgl. Bd. IV, 4. Aufl., dieses Handbuches S. 76 (Asseln), S. 143 (Collembolen), S. 152 (Ohrwurm), S. 153 (Blattiden), S. 159 (Werren), S. 189—190 (Heuschrecken), S. 240 (Termiten), Bd. V (4. Aufl.) S. 54 (Tipula), S. 98 (Rübenaaskäfer); Bücher, H., Die Heuschreckenplage und ihre Bekämpfung. Monogr. III, Beiheft z. Ztschr. f. angew. Entom. Berlin 1918; Parfentjev, J. A., Control of Acrididae in USSR. Transact. of IV. Intern. Congr. of Entom. Ithaca, 1928, 848—856; Uvarov, B. P., Locusts and grasshoppers. Imp. Bur. Entom. London 1928, 352 pg.; Morstatt, H., Die Bekämpfung der Heuschreckenplage. Der Tropenpflanzer **37**, 1934, 413—419; Mote, D. E., and Wilcox, J., The strawberry Root weevils and their control in Oregon. Oregon Agric. Coll. Circ. **79**, 1927; Gasow, H., Zur Bekämpfung der Schnakenlarven (*Tipula padulosa* und *T. oleracae*) mit chemischen Mitteln. Landw. Jahrb. **77**, 1933, 69—112.

Schnecken[1]) und Würmer (Regenwürmer).[2]) Flüssige, meist auf die Pflanzen verspritzte oder auch in Gefäßen oder auf besonderen Flächen dargebotene Arsenköder dienen zur Anlockung und Vergiftung von Obst- und Gemüseschädlingen, Ameisen u. dgl.[3])

Arsenmittel sind auch als Vergasungsmittel verwandt worden. Gegen Termiten[4]), Ameisen und gelegentlich auch gegen Maulwürfe hat man Arsen mit Schwefel in Spezialapparaten (ant-killers, ant-ex terminator) auf glühenden Kohlen verbrannt und die entstehenden Gase in die Baue und Nester geleitet. Weiterhin hat man auch versucht, im Freiland gegen Forstschädlinge aus Gasflaschen arsenhaltige Gase abzublasen oder durch Verbrennung arsenhaltige Rauchwolken zu erzeugen, die einige Zeit in den Baumkronen stehend die Schädlinge töten oder durch Bildung eines Niederschlages einen wirksamen Arsenbelag auf den Nadeln erzeugen. Die Verfahren sind bisher über das Versuchsstadium nicht hinausgekommen.[5])

γ) Allgemeines über die Giftwirkung der Arsenmittel

1. Giftwirkung auf die Schädlinge

Die zur Schädlingsbekämpfung benutzten Arsenmittel wirken in erster Linie als Fraß- oder Magengifte. Diese Giftwirkung wurde verschiedentlich durch Versuche mit Arsenverbindungen oder arsenhaltigen Schädlingsbekämpfungsmitteln einzeln oder in Vergleich zueinander[6]) oder im Vergleich mit anderen Insektiziden,

---

[1]) Basinger, A. J., The eradication campaign against the white small *(Helix pisana)* at la Jolla, California. Monthly Bull. Dep. Agric. **16**, 1927, 51.

[2]) Walton, W. R., Earthworms as pests and otherwise. U. S. Dept. Agric. Farmer's Bull. **1569**.

[3]) vgl. dieses Handbuch, Bd. V, 4. Aufl., S. 20 (Olivenfliege), S. 22 (Mittelmeerfruchtfliege), S. 25 (Kirschfruchtfliege), S. 41 (Zwiebelfliege), S. 397—398 (Ameisen); La lutte contre la mouche des olives dans les divers pays. Inst. Intern. d'Agric. Bur. de R. agric. et des maladies des plantes. VI. assemblés générale. Rome 1922.; Trappmann, W., Die Anwendung flüssiger Arsenköder im Pflanzenschutz. Nachrichtenbl. f. d. Dtsch. Pflanzenschutzdienst, **4**, 1924, 75—77.; Kästner, A., Untersuchungen zur Lebensweise und Bekämpfung der Zwiebelfliege *(Hylemyia antiqua)*. Ztschr. f. Pflanzenkrankh. **39**, 1929, 49—139.; Pape, H, Narzissenfliege und Zwiebelmondfliege als Blumenzwiebelschädlinge. Die Gartenwelt **33**, 1929, 610—638; Malenotti, E. Die Bekämpfung der Kirschfliege in Italien. Verh. der Ges. f. angew. Entom. 1930. Berlin 1931.

[4]) Morstatt, H., Termitenbekämpfung in den Tropen. Tropenpflanzer **31**, 1928, 475—483; Fuller, Cl., White-ants in Natal. Union of South Africa, Dept. of Agric. Pretoria 1912, Bull. **54**.

[5]) Mokrzecki, Z., Die Bestäubung durch Flugapparate und die Vergasung der von der Nonne angegriffenen Bestände. Anz. f. Schädlingskde. **2**, 1926, 90; Eckstein, K., Über die Methoden neuzeitlicher Maßregeln gegen Insektenschäden im Walde. Anz. f. Schädlingskde. **2**, 1926, 5—8; Knoche, E., Schädling, Klima und Bekämpfung. Arb. a. d. Biol. Reichsanst. **16**, 1929, 705—775.

[6]) vgl. die Zusammenstellungen von Wardle und Buckle, Hollrung, Anderson und Roth, Bourcart, Stellwaag, Trappmann und Martin zit. S. 382, Fußn. 8; Fulmek, L., Die Giftigkeitsunterschiede gebräuchlicher Arsenmittel. Fortschr. Landw. **4**, 1929, 209—212; Lovett, A. L., and Robinson, R. H., Toxic values and killing efficiency of the arsenates. Journ. of Agric. Res. **10**, 1917, 199—207; Wyscheleskaja, N. S., and Parfentjev, J. A., Untersuchung über die Toxizität verschiedener Arsenpräparate auf Wanderheuschrecken (Russisch). La Défense des Plantes **5**, 1928, 187—196.

z. B. Fluorverbindungen[1]) an den verschiedensten Insekten als Versuchstieren festgestellt und in zahllosen Fällen der praktischen Anwendung beobachtet. Diese Giftversuche gaben gleichzeitig Veranlassung, Methoden für die Prüfung von Fraßgiften auszuarbeiten und besondere Vorrichtungen zur gleichmäßigen Anwendung und zur genauen Dosierung der vom Einzeltier aufgenommenen Giftmenge auszuarbeiten.[2])

Die Giftwirkung hängt ab von der Art der Arsenverbindung. Für die Giftwirkung ist die Löslichkeit bzw. Hydrolysierbarkeit der Arsenverbindung ausschlaggebend. Die Salze der arsenigen Säure sind giftiger als die der Arsensäure. Die Art des Kations scheint kaum Einfluß auf die Höhe der Giftwirkung zu haben, jedenfalls nimmt Voukassowitch[3]) auf Grund seiner Versuche an, daß die Ansicht falsch ist, die hohe Giftigkeit des Bleiarsenates sei durch den Bleigehalt bestimmt. Nach R. Janisch[4]) betrug die von erwachsenen Kohlweißlingsraupen mit vergiftetem Futter bis zum Tode aufgenommene Giftmenge

bei Natriumarsenit . . . . . 0,004 g,
bei Bleiarsenat . . . . . 0,080 g,
bei Bleioxyd . . . . . 13,971 g.

Trotzdem ist das das Salz bildende Metall von Bedeutung, da es die Stabilität der betreffenden Arsenverbindung bestimmt. Es ist ferner für die Giftwirkung wichtig, ob die Arsenverbindung als primäres, sekundäres oder tertiäres Salz vorliegt.[5]) Nach Joachimoglu[6]) ist es wahrscheinlich, daß die Giftigkeit der Arsensäure nicht ihr selbst zukommt, sondern auf der Reduktion zu arseniger Säure beruht. Durch Zusätze von Stoffen, die in Magen und Darm des Schädlings reduzierend wirken (z. B. Sulfide, Jodide, Metalle wie Zinkstaub) soll sich daher die insektizide Wirkung steigern lassen.[7])

---

[1]) Marcovitch, S., The relative toxicities of arsenicals and fluorine compounds to various organisms. Journ. econ. Entom. **21**, 1928, 108—114.

[2]) Janisch, R., Eine neue Methode zur vergleichenden Beurteilung der Wirksamkeit von Insektenfraßgiften. Nachr.-Blatt f. d. Deutschen Pflanzenschutzdienst 1926, 10—11 und 18—20; Campbell, F. L., Methoden zum Studium magengiftiger Insektizide. Anz. für Schädlingskde. **5**, 1929, 133—139 (Literatur); Stellwaag, F., Giftigkeit und Giftwert der Insektizide. VII. Ztschr. f. angew. Entom. **18**, 1931, 698—725 (Literatur!); Görnitz, K., Methoden zur Prüfung von Pflanzenschutzmitteln IV. Neue Apparate und Methoden. Mitt. a. d. Biol. Reichsanstalt **46**, 1933, 5—59; Trappmann, W., und Nitsche, G., V. Beiträge zur Giftwertbestimmung und zur Kenntnis der Giftwirkung von Arsenverbindungen. Ebd. **46**, 1933, 61—89; Trappmann, W., und Tomaszewski, W., XX. Allgemeine Richtlinien für die Prüfung von Insektiziden. Mitt. a. d. Biol. Reichsanstalt, **55**, 1937, 81—142.

[3]) Voukassovitch, P., Action des traitements arseniceaux de la belle saison sur les chenilles de la Pyrale. Rev. de Zool. Agric. et appliqués, **23**, 1924, 133—141.

[4]) Janisch, R., Eine neue Methode zur vergleichenden Beurteilung der Wirksamkeit von Insektenfraßgiften. Nachrichtenbl. f. d. Dtsch. Pflanzenschutzdienst, **6**, Nr. 2, 1926, 10—11, 18—20.

[5]) Cook, F. C., and McIndoo, N. E., Chemical, physical and insecticidal properties of arsenicals. U. S. Dept. of Agric. Bull. **1147**, 1923, 57 pg.; Lovett, A., L. & Robinson, R. H., Toxic values and killing efficiency of the arsenates. Journ. of Agric. Res. **10**, 1917, 199—207. Dies.: Arsenic as an insecticide. Journ. of econ. Entom. **10**, 1917, 345.

[6]) Joachimoglu, G., Vergleichende Untersuchungen über die Giftigkeit der arsenigen Säure und Arsensäure. Biochem. Ztschr. **70**, 1915, 144—157.

[7]) D. R. P. 526706.

Die Erfahrungen in der Praxis haben oft Fehlschläge der Wirkung an sich brauchbarer Arsenmittel gezeigt. Dieses Versagen wurde häufig als eine gewisse Unempfindlichkeit („Arsenresistenz") der betreffenden Insekten erklärt. In vielen Fällen beruht diese Giftunempfindlichkeit auf der fraßabschreckenden Wirkung, die viele Arsenmittel auf gewisse Insekten[1]) aber auch auf Nagetiere[2]) zeigen. Es ist versucht worden, durch Zugabe bestimmter Stoffe diese Fraßabschreckung zu beheben.[3]) In den meisten Fällen jedoch liegt der Grund des Versagens in den für die Vergiftung ungünstigen Verdauungsverhältnissen[4]) der betreffenden Insektenart, d. h. die Lösungsverhältnisse im Darmkanal sind infolge des pH-Wertes der Verdauungssäfte so ungünstig, daß die im Darm befindlichen Arsenverbindungen nicht angegriffen und gelöst werden und unbeeinflußt den Darm passieren können.[5]) Bei der Verschiedenartigkeit der Verdauungssäfte und ihres Säuregehaltes bei den einzelnen Insektenarten[6]) ist es daher nicht verwunderlich, daß z. B. neutrale oder basisch reagierende Arsenmittel bei Insekten mit sauren Verdauungssäften gut wirken, jedoch bei Insekten mit alkalisch reagierenden Verdauungssäften versagen.[7]) Selbst bei einem und demselben Schädling wird oft beobachtet, daß junge Raupenstadien noch sehr empfindlich sind, ältere Raupenstadien jedoch so unempfindlich sind, daß sie mit den Arsenmitteln kaum noch bekämpft werden können. Es ist daher nicht möglich, wie es wiederholt versucht wurde, für eine Arsenverbindung die Giftwirkung zahlenmäßig (oft sogar als Dosis letalis) zu erfassen und diese Zahl dann allgemeingültig als Gradmesser für die „insektizide Wirkung" hinzustellen. Trotzdem ist es für die Praxis wichtig und auch möglich, sowohl für die Dosierung der Arsenbrühen allgemein gültige Anwendungskonzentrationen (Bleiarsen und Kalziumarsen: 0,4%, Schweinfurtergrün: 0,08—0,2%) als auch für die Stärke des Giftbelages auf den Blättern bestimmte Zahlen (10—14 g je qm) anzugeben, die den zur Abtötung der Schädlinge notwendigen und für die Pflanze noch erträglichen Giftmengen allgemein noch gerecht werden.[8])

---

[1]) Anderson, K. Th., Der linierte Blattrandkäfer, ein gefährlicher Erbsen- und Bohnenschädling. Fortschr. Landw. **8**, 1933, 319—321; Goetze, G., und Schleusener, W., Versuche zur Bekämpfung der Weidenblattkäfer. Ztschr. f. Pflanzenkrankh. **42**, 1932, 49—58.

[2]) Saling, Th., Über einige Fragen in der Rattenbekämpfung. Kleine Mitt. d. Vereins d. Wasser-, Boden-Lufthygiene **7**, 1931, 271.

[3]) O'Kane, W. E., (Ind. and Eng. Chem. **15**, 1923, 911) zit. nach Martin, H., The scientific principle of Plant protection. 1928.

[4]) Tietz, H. M., The solubility of arsenate of lead in the digestive fluids of the honey-bee. Journ. econ. Entom. **17**, 1924, 471.

[5]) Cook, F. E., and McIndoo, N. E., zit. S. 387.

[6]) Swingle, M. C., Hydrogen ion concentration within the digestive tract of certain insectes. Ann. Entom. Soc. America **24**, 1931, 488; Shinoda, O., Contributions to the knowledge of intestinale secretion in Insects. III. The Journ. of Biochemistry **11**, 1930, (Tokio), 345 bis 367; Trappmann, W., und Nitsche, G., zit. S. 387.

[7]) Auf die Arbeit von L. Fulmek (zit. S. 386, Fußn. 6), welcher 6 Arsenite und 6 Arsenate hinsichtlich ihrer biologischen Wirkung, ihres wasserlöslichen Arsenanteils und ihrer pH-Löslichkeit vergleichend untersuchte, kann aus Raummangel nur hingewiesen werden.

[8]) Trouvelot, B., et Raucourt, M., Sur la sensibilité des larves d'hyponomeutes aux sels arsénicaux. Rev. Path. Vég. **22**, 1925; Raucourt, M., Contribution à l'étude chimique et insecticide des poudres antidoryphoriques. Ann. agron. N. S. Boll. **4**, 1934, 529—553; Webster, R. L., Arsenic deposit and codling moth control. Journ. econ. Entom. **27**, 1934, 410—417.

Als Nachwirkung der Arsenverbindungen bei nicht genügender Abtötung infolge Unterdosierung wurde festgestellt, daß die mit Arsen behandelten Raupen sich oft noch verpuppten, dann aber kümmerliche Puppen und Falter ergaben[1]) oder aber als Falter noch kopulierten und Eier legten, daß aber aus den Eiern keine Raupen mehr schlüpften.[2]) Im Gegensatz hierzu scheint in Kalifornien die seit Jahrzehnten durchgeführte Obstmadenbekämpfung mit Arsen das Auftreten arsenresistenter Obstmadenrassen (nach Webster: 1930: 73%, 1931: 60%, 1932: 36% Abtötung)[3]), begünstigt zu haben, die eine ständige Erhöhung der Arsendosen (von 2 pds. auf 6 pds. Bleiarsenat auf 100 gals. Spritzbrühe) erforderlich gemacht und den Anstoß zur weiteren Verbesserung und zur Suche nach arsenfreien Ersatzmitteln gegeben haben. Nach W. Speyer war bei der Arsenbekämpfung bereits an Polyeder erkrankter Raupen eine Heilwirkung des Arsens festzustellen.[2]) Als Folge der Arsenanwendung glaubten endlich noch Folsom und Bondy[4]) ein starkes Blattlausauftreten feststellen zu können; nach ihren Angaben wurden durch die Arsenstäubemittel die Schlupfwespen der Aphiden stark gemindert.

Zusammenfassend kann also gesagt werden, daß die Wirksamkeit und Brauchbarkeit von Arsenmitteln in der Praxis von folgenden Punkten abhängt:

a) vom Arsenmittel: Arsengehalt, Art, Löslichkeit bzw. Hydrolysierbarkeit der Arsenverbindung, Art der Hilfsstoffe und Zusätze, die die chemische oder physikalische Brauchbarkeit des Mittels beeinflussen oder biologisch (z. B. auf die Fraßtätigkeit) ungünstig wirken können;

b) vom Schädling: Art und Säuregrad der Verdauungssäfte bedingt durch die Insektenart, Alter und Entwicklungsstadium der Tiere, Disposition (Gesundheitszustand) des Einzelindividuums;

c) von der Anwendung: Anwendungskonzentration, Anwendungsmenge, Anwendungsverfahren, Anwendungszeit;

d) von Außenfaktoren: klimatischen Einflüssen, Temperatur, Feuchtigkeit.

Die eigentliche Giftwirkung der Arsenverbindungen beruht auf einer Eiweißfällung im Zellplasma, auf einer Lähmung des Nervensystems, auf einer Speicherung des Arsens (und des Bleis) im Körper (Verdauungsorgane, Haut und Hautbildungen). Nach Fink[5]) ist die Hemmung der Sauerstoffaufnahme (Inaktivierung der Oxydations-Enzyme) bei den Insekten als Ursache am wichtigsten,

---

[1]) Voelkel, H., Nachwirkungen verschiedener Insektizide auf Seidenspinner. Mitt. a. d. Biol. Reichsanst. **46**, 1933, 91—94.

[2]) Speyer, W., Beitrag zur Wirkung von Arsenverbindungen auf Lepidopteren. Ztschr. f. angew. Entom. **11**, 1925, 395—399.

[3]) Hough, W. S., Studies of the relative resistance to arsenical poisoning of different strains of codling-moth larvae. Journ. agric. Res. **38**, 1929, 245—256; Webster, R. L., Insect tolerance. Journ. econ. Entom. **26**, 1933, 1016—1021; ders., Is lead arsenate a failure? Proc. 31 Ann. Meeting Wash. Stat. Hortic. Assoc. Washington 1935, 151—156.

[4]) Folsom, J. W., and Bondy, F. F., Calcium arsenate dusting as a cause of aphid infestation. U. S. Dept. agric. Circ. **116**, 1930.

[5]) Fink, D. E., The digestive enzymes of the colorado potato beetle and the influence of arsenicals on their activity. Journ. agric. Res. **45**, 1932, 470—483.

doch zeigen die Versuche von Parfentjev und Devrient[1]), daß der Gaswechsel nicht der Angriffspunkt des Arsens sein kann. Bei starken Arsengaben kommt, insbesondere bei Nagetieren, noch eine lokale Verätzung der Darmwände hinzu.

Es hat überrascht, daß Arsenverbindungen (Arsentrioxyd und Natriumarsenit) auch eine Giftwirkung als „Kontaktgift" zukommt. In Rußland und in Südafrika werden sowohl auf die Hüpfer als auch auf fliegende Heuschreckenschwärme vom Flugzeug aus diese Arsenstäubemittel verstäubt, indem eine Arsenwolke auf die Hüpfer oder quer vor die Wander- oder Flugrichtung der ankommenden fliegenden Schwärme gelegt wird.[2])

2. Fungizide Wirkung der Arsenverbindungen

Den Arsenverbindungen kommt eine gewisse fungizide Wirkung zu, die mit dem Gehalt an löslichen Arsenanteilen zunimmt.[3]) So wirken nach E. S. Salmon & E. Horton[4]) lösliche Arsenverbindungen (z. B. Natriumarsenat) schon in geringen Konzentrationen (mit 0,02% As_2O_5) gut auf Hopfenperonospora, und Natriumarsenit und Natriumarsenat (0,01—0,02%) waren nach L. Garbowski und Leszczenko[5]) wirksam gegen amerikanischen Stachelbeermehltau. Morse[6]) stellte nach H. Martin auch gute fungizide Wirkung des Bleiarsenats auf Apfelschorf fest. Auch bei den schwer löslichen Arsenverbindungen gibt der Grad der Hydrolysierbarkeit den Ausschlag: Nach den umfangreichen Untersuchungen von W. Goodwin, H. Martin und E. S. Salmon[7]) wirkt von den im Pflanzenschutz als Spritzmittel anwendbaren Arsenverbindungen Kalziumarsenat fungizid am besten, das basische Bleiarsenat am schlechtesten, während das saure Bleiarsenat eine Mittelstellung einnimmt.

Die fungizide Wirkung der Arsenverbindungen reicht trotzdem in den Konzentrationen, in denen sie an Pflanzen ohne „Verbrennungsgefahr" angewendet werden können, zur wirksamen Bekämpfung von Pilzkrankheiten nicht aus. Die Arsenverbindungen sind aber für die fungizide Wirkung auch dann von Bedeutung, wenn sie mit Kupfer oder Schwefelmittel als Fungiziden zusammen angewandt werden und dabei durch chemische Reaktion die fungizide Wirkung dieser Mittel beeinflussen. Es ist bekannt, daß z. B. bei der Kombination von Bleiarsenat mit Schwefelkalkbrühe zur Bekämpfung der Obstmade und des

---

[1]) Parfentjev, J. A., und Devrient, W., Über die Wirkung des Arsens auf den Gasstoffwechsel der Insekten. Biochem. Ztschr. 1930, 368—377.

[2]) Parfentjev, J. A., Bericht über die Forschungsarbeiten der Aviochemischen Expedition 1926 (Russisch). La Défense des Plantes **5**, 1928, 161—168; O'Kane, W. C., and Glover, L. C., Penetration of arsenic into insects. Studies on contact Insecticides X. Techn. Bull. N. H. Agric. Exp. Stat. Nr. 63, Durham, N. H., 1935; Morstatt, G., Die Bekämpfung der Heuschreckenplagen. Der Tropenpflanzer **37**, 1934, 413—419.

[3]) Martin, H., zitiert S. 382, Fußnote 8.

[4]) Salmon, E. S., and Horton, E., Lime sulphur and calcium caseinate as a fungicide. Journ. Minist. Agric. London, **28**, 1922, 995—999 (und Journ. agric. Sci. **12**, 1922, 269).

[5]) Garbowski, L., and Lesczenko, P., (Rev. appl. Myc. **5**, 1926, 505) zit. nach H. Martin.

[6]) Morse, W. J., (Maine agric, Exp. Stat. Bull. **223**, 1914) zit. nach H. Martin.

[7]) Goodwin, W., Martin, H., and Salmon, E. S., The fungicidal properties of certain spray-fluids. Journ. agric. Sci. **16**, 1926, 302—317.

Apfelschorfes die erhöhte fungizide Wirkung festgestellt werden kann, die zum Teil auf eine durch die Kombination erreichte Erhöhung der Regenbeständigkeit erklärt wird. So berichtete A. Osterwalder[1]), daß Bleiarsenat + Schwefelkalkbrühe infolge der durch die Kombination erhöhten Regenbeständigkeit das Apfellaub besser vor Schorfbefall schützen als Kalziumarsenat + Schwefelkalkbrühe, daß aber die erste Kombination auch stärkere Verbrennung verursacht. Die gemeinsame Anwendung von Kalziumarsenat und Schwefelkalkbrühe versagte an Grafensteiner vollkommen, an denen sonst Schwefelkalkbrühe allein gut wirksam ist. Diese Ergebnisse lassen vermuten, daß die Erhöhung bzw. Herabsetzung der Wirkung fungizider Spritzbrühen durch Arsenzusätze weniger auf Änderung der Regenbeständigkeit, als vielmehr auf chemische Umsätze zurückzuführen sind, auf welche auf Seite 392, 409 u. 428 hingewiesen wird.

3. Wirkung der Arsenverbindungen auf die Pflanzen

Arsenverbindungen können leicht Schäden an behandelten Pflanzen hervorrufen.[2]) Es treten besonders an jungen Trieben, Früchten und Blättern (hier besonders an den Blatträndern und an der Träufelspitze) Nekroseerscheinungen auf, die sich als Welken, Verfärben und Eintrocknen der Blatteile und oft der ganzen Blätter zeigen und in schweren Fällen zu vollständigem Blattfall führen können. Wegen der bei diesen Blattabsterbeerscheinungen auftretenden Verfärbungen werden solche Schäden als „Verbrennungsschäden", „Verbrennungen" oder „Verbräunungen" bezeichnet. Die Arsenverbindungen können oft auch auf älteren Rindenteilen[3]) krankhafte Veränderungen hervorrufen, so wurden bei Pfirsich krebsartige Rindenveränderungen und Gummifluß beobachtet. Das Auftreten solcher Arsenschäden hängt ab

1. von der Art und Konzentration der Arsenverbindungen,
2. von der Empfindlichkeit der Pflanzen,
3. von den klimatischen Bedingungen vor, während und nach der Behandlung,
4. von ungünstigen Kombinationen der Arsenverbindungen mit anderen Mitteln oder von ungünstigen Zusätzen zu den Arsenverbindungen.

Für die Unschädlichkeit der Arsenverbindungen für die behandelte Pflanze ist die Wasserlöslichkeit der Verbindungen bzw. ihr Anteil an wasserlöslichen Bestandteilen ausschlaggebend. Entsprechend der Hydrolysierbarkeit neigt von den gebräuchlichsten Arsenspritzmitteln das basische Bleiarsenat am wenigsten, das Kalziumarsenat am meisten zu Verbrennungen, während das saure Bleiarsenat auch hier wiederum eine Mittelstellung einnimmt. Noch größer als bei den vorgenannten ist die Gefahr von Laubschädigungen bei den Schweinfurtergrün-Präparaten vorhanden. Man versuchte die Verbrennungsgefahr durch Zusatz von

---

[1]) Osterwalder, A., Erfahrungen bei der Bekämpfung des Schorfes und der Schrotschußkrankheit im Sommer 1931. Schweiz. Ztschr. f. Obst- und Weinbau **41**, 1932, 120—130.

[2]) Vgl. die Zusammenstellungen von Martin, H., Wardle, R. A., und Buckle, P., Boucart, E., Hollrung, W., Stellwaag, F., und Trappmann, W., zitiert S. 382 Fußnote 8; Kotte, W., Spritzmittelschäden im Obstbau. Die Gartenbauwissenschaft **5**, 1931, 525—540.

[3]) Swingle, D. B., and Morris, H. E., Arsenical injury through the bark of fruit trees. Journ. agric. Res. **8**, 1917, 283—318.

Kalk, durch den die in Lösung gegangene arsenige Säure gebunden wird, zu Kalziumarsenat und Schweinfurtergrünbrühen zu vermeiden.

Für die Empfindlichkeit der Pflanzen gegen Arsenschäden ist sowohl die Sorte als auch die individuelle Konstitution wichtig. Kernobst ist allgemein widerstandsfähiger als Steinobst. Der Grad der Empfindlichkeit der Pflanzen ist oft von so ausschlaggebender Bedeutung, daß er ohne Rücksicht auf die Giftempfindlichkeit des Schädlings die Anwendungskonzentration der Spritzbrühe bestimmen kann. So werden Schweinfurtergrün-Präparate in Deutschland und Österreich[1]) mit 0,06% bei Steinobst, mit 0,08% bei Birnen und empfindlichen Apfelsorten, mit 0,1% bei widerstandsfähigen Apfelsorten, mit 0,15—0,2% bei Reben und mit 0,2—0,3% in Feldkulturen (Rübenaaskäfer, Getreidelaufkäfer usw.) empfohlen.

Mit der individuellen Konstitution sind insbesondere Fragen der Laubentwicklung verbunden: junge, wasserreiche Blätter zeigen sich ebenso arsenempfindlich wie unter Lichtmangel leidendes Laub. Man hat überhaupt gefunden, daß kränkelnde Bäume gegen Arsenverbindungen empfindlicher sind als gesunde[2]), wie auch der Einfluß von Nährstoffmangel und schlechten Böden auf die Arsenempfindlichkeit der Pflanzen von Einfluß ist.[3]) Auch durch vorhergegangene Spritzungen (z. B. Sommerölspritzungen) kann eine Schwächung der Bäume bewirkt sein, die sich ungünstig als verstärkte Arsenempfindlichkeit bemerkbar macht.[4])

Gewisse Witterungsbedingungen begünstigen Arsenschäden. Es hat sich gezeigt, daß insbesondere der Behandlung folgende hohe Temperatur- und hohe Feuchtigkeitsgrade, aber auch plötzliche Temperaturstürze mit dem Auftreten von Blattverbrennungen in Zusammenhang zu stehen scheinen (S. 394).

Wichtig sind weiterhin die Hilfsstoffe, fungizide Zusätze und weitere Mittel, die den Arsenbrühen zur Erhöhung der insektiziden Wirkung oder zur Kombination der insektiziden mit fungizider Wirkung zugesetzt werden. Beigaben von Seife wirken leicht arsenlösend und führen daher zu Verbrennungen (S. 408). Im Überschuß zugegebener Kalk (auch als Bestandteil von Kalzium-Kaseinat) wirkt durch die Bindung der löslichen Arsenverbindungen verbrennungshemmend, ebenso auch kolloidale Netzmittel (Gelatine, Saponin). Bei der Kombination der Arsenverbindungen mit Fungiziden hängt die Möglichkeit von Laubschädigungen auch wieder nur von der Frage der Bildung löslicher Arsenverbindungen ab. Die Zugabe von Bleiarsenat zur Schwefelkalkbrühe führt zur Bildung von Kalziumarsenaten und Thioarsenaten (S. 409), die an sich labiler sind und daher eher zu Verbrennungen neigen als das ursprüngliche Bleiarsenat. Auch hier kann durch Zusatz kolloidaler Netzmittel der Zerfall der Kalziumpolysulfide und damit auch die Zersetzung des Bleiarsens gehemmt werden.

---

[1]) Miestinger, K., Schweinfurtergrün im Pflanzenschutz. Tiroler landw. Blätter **49**, 1931, 4—8.

[2]) Haensler, C. M., and Martin, H., Arsenical injury to the peach. Phytol. **15**, 1925, 321—331.

[3]) Braun, Schorf und Obstmadenbekämpfung am Bodensee. Der Obst- und Gemüsebau **76**, 1930, H. 5. 77—80, 97—98, 6 Abb.

[4]) Hough, W. S., Apple trees affected by frequent sprays of Summeroil. Journ. econ. Entom. **28**, 1925, 1075.

Eine Zugabe von Zinksulfat soll bei Kalziumarsenaten die Verbrennungen, bei Bleiarsenaten die Pigmentveränderungen der Früchte durch Bildung von wasserunlöslichem Zinkarsenat verhindern.[1])

Zur Erklärung der Laubschäden durch Arsen hat man lange Zeit die Wirkung von Tau und Regen unter Mitwirkung der Kohlensäure der Luft angeführt; im Arsenbelag auf den Blättern sollen dabei lösliche saure Arsenverbindungen auftreten, die auf die Pflanzenzellen abtötend wirken. Zwar werden bei einem gewissen Kalküberschuß der Brühe die löslichen Verbindungen anfangs noch gebunden, doch bilden sich bald Kalziumkarbonat und Kalziumbikarbonat, die die Lösung der Arsenverbindungen fördern.[2]) Zur Ermöglichung der Einwirkung auf die Pflanzenzelle hat man vielfach Art und Ausbildung der Blattkutikula herangezogen: bei empfindlichen Sorten, aber auch bei feuchtwarmen Witterungs- und Klimaverhältnissen soll die Kutikula besonders fein ausgebildet sein und dadurch den Blättern einen genügenden Schutz nicht mehr gewähren. Von A. Zschokke[3]), später vor allem noch von F. Leibrandt[4]), A. Geßner[5]), K. Müller[2]) u. a. wurde die Ansicht vertreten, daß durch einen zu hohen Kalküberschuß die die Blätter schützende Kutikula verätzt und beschädigt wird und daß damit die Parenchymzellen den Angriffen wasserlöslicher Arsenverbindungen besonders ausgesetzt seien. Es wurde jede Überdosierung der Arsen- und Kupferarsenbrühen an Kalk daher vermieden. Die Erfahrungen der Praxis haben allerdings gezeigt, daß dem Kalk eine solche ätzende Wirkung nicht zukommt; außerdem war schon bekannt, daß auch ohne Zerstörung der Kutikula die Blätter größere Flüssigkeitsmengen aufnehmen können. Neuere, in der österreichischen Bundesanstalt für Pflanzenschutz ausgeführte Untersuchungen haben sodann gezeigt, daß die eigentliche Ursache der Arsenschäden die durch Niederschläge verursachte „Dauerhydrolyse" des immer von neuem eintrocknenden Spritzbelages, der allgemeine Verbrauch des Kalküberschusses und die oft nach Wochen doch auftretende Bildung frei werdender „wasserlöslicher" Arsenverbindungen ist. Reckendorfer[6]) unterscheidet daher die bei Kalküberschuß durch Ätzwirkung gelegentlich immerhin mögliche Alkalischädigung von der meist erst nach 14 Tagen entstehenden wirklichen Arsenschädigung. Eine Charakterisierung der Alkalischäden und der Arsenschäden gaben H. Faes und M. Staeheli.[7])

---

[1]) Kadow, K. J., and Anderson, H. W., The role of zinc sulfate in Peach sprays. Univ. Illinois, Agric. Exp. Stat. Bull. **414**, 1935; Marshall, J., The experimental application of Calcium arsenate for codling moth control in an arid Region. Journ. econ. Entom. **28**, 1935, 960—965.

[2]) Müller, K., Ergebnis der Untersuchungen über Arsenverbrennungen im Weinbau. Weinbau u. Kellerwirtschaft **12**, 1933, H. 24.

[3]) Zschokke, A., Rostige Trauben; Spritzschäden. Wein und Rebe **1**, 1919, 485—497.

[4]) Leibbrandt, F., Die Kutikula der Pflanzen und die Schädlingsbekämpfung. Weinbau und Kellerwirtschaft **8**, 1929, 191—194.

[5]) Geßner, A., Beziehungen zwischen dem Kalkgehalt der Spritzbrühen und Verbrennungserscheinungen an Reben. Weinbau und Kellerwirtschaft **7**, 1928, Heft 8.

[6]) Reckendorfer, P., Die Ursachen des Arsenschadens. Neuh. a. d. Gebiet d. Pflanzenschutzes 1931, 33—35.; ders., Die Hydrolyse des Schweinfurtergrüns. Ein analytischer Beitrag zur Kenntnis der wasserlöslichen arsenigen Säure. Die Gartenbauwiss. **6**, 1931, 96—106.

[7]) Faes, H., et Staeheli, F., La lutte contre les parasites de la vigne insectes and champignons. en 1927—1928. Ann. agr. de la Suisse, 1929.

Eine Beschleunigung der Umsetzungen im Spritzbelag und der Entstehung löslicher Arsenverbindungen ist auch schon früher hier und da durch eine Exkretion der Blätter erklärt worden, eine Annahme, die durch die Untersuchungen von Th. Lausberg[1]), der in den von den Blättern ausgeschiedenen Exkreten Kalzium und Kaliumsalze feststellte, ihre Bestätigung fand. Das Vorhandensein dieser Salze in den Exkreten erklärt auch wohl die Tatsache, warum bei hohen Temperaturen und hohen Feuchtigkeitsgraden, also unter Verhältnissen, bei denen Guttation an den Blättern beobachtet wird, gerade auch Arsenschäden am meisten zu beobachten sind.

4. Wirkung des Arsens auf den Menschen

Die Wirkung des Arsens auf den Menschen ist bekannt: einerseits wird es als therapeutisches Heilmittel[2]) in der Medizin verwendet, andererseits hat es in zahllosen Unfällen, Mord- und Selbstmordversuchen eine traurige Berühmtheit gefunden. Bis in das zweite Jahrhundert vor der jetzigen Zeitrechnung geht nachweislich die Kenntnis der Giftwirkung von Arsenverbindungen.[3])

Arsen ist ein außerordentlich verbreitetes Element, das in geringen Mengen in der gesamten Materie vorkommt. Es findet sich in der unbelebten Natur wie auch in pflanzlichen[4]) und tierischen Organismen. In fast allen menschlichen Organen (Gehirn, Lunge, Leber, Milz, Nieren, Schilddrüse, Haut, Haare und Nägel, Knochen und Urin) ist Arsen in Mengen von 2—30 mmg As je 100 g Frischsubstanz gefunden worden.[5]) Die Milz enthält in 100 g frischer Substanz 60 γ As ($1\gamma = 0{,}001$ mg), in 127 g Schilddrüsensubstanz wurden sogar 1000 γ As gefunden.[6])

Von den Lebens- und Genußmitteln enthalten die wichtigsten in 100 g Frischsubstanz folgende Mengen in γ As:

nach Fellenberg[7]):		nach Jadin und Astruc[8]):	
Hühnerei	13,0	Trüffel	20,0
Hühnerdotter	23,6	Bohnen	25,0
Weizen	13,8	geschälte Erbsen	26,0
Weizenkleie	18,0	Pferdebohnen, Sellerie	20,0

[1]) Lausberg, Th., Quantitative Untersuchungen über die kutikuläre Exkretion des Laubblattes. Jahrb. f. wiss. Botanik **81**, 1935, 769—806.

[2]) Arsenhaltige Heilquellen von Levico und Roncegno.

[3]) Lewin, L., Gifte und Vergiftungen. Berlin 1929 (Literatur!).

[4]) Wehner, C., Die Pflanzenstoffe. Fischer, Jena 1929.

[5]) Billeter, O., und Marfurt, E., Über den normalen Arsengehalt des menschlichen Körpers. Helv. chim. acta. 1923, 780—784 (Chem. Ztrlbl. 1924, I, 353); Guillaume, A., und du Noyer, R., Arsenik in der Toxikologie. Pharm. Journ. **123**, 193—194 (Chem. Ztrbl. 1929, II, 1833); Keilholz, A., Die Aufsuchung einiger Metalle und von Arsenik in pflanzlichen und menschlichen Organen. Pharm. Weekblad **58**, 1921, 1482—1495 (Chem. Ztrbl. 1922, II, 113); Kunkel, A. J., Handbuch der Toxikologie. Jena 1899; Vámossy, Z. v., Der Arsengehalt der Haare und der Nägel. Pharmaz. Mh. **13** (Budapest) 1932, 254 (Chem. Ztrbl. 1933, I, 1462); Lewin, L., Gifte und Vergiftungen. Berlin 1929.

[6]) Handwörterbuch der Naturwissenschaften. Jena 1913. Bd. IX, S. 578.

[7]) Fellenberg, Th. von, Über den Arsengehalt natürlicher und mit Arsenpräparaten behandelter Lebensmittel. Biochem. Ztschr. **218**, 1930, 300—317.

[8]) Jadin, F., und Astruc, A., Über die Gegenwart von Arsen in einigen pflanzlichen Nahrungsmitteln. C. R. Acad. Sci. France. **154**, 893—896 (Chem. Ztrbl. 1912, I, 1730).; ders., Das Arsen und Mangan in einigen Pflanzenprodukten, welche den Tieren als Nahrung dienen. C. R. Acad. Sci. France. **159**, 268—270 (Chem. Ztrbl. 1914, II, 885).

nach Fellenberg:		nach Jadin und Astruc:	
Gerste und Hafer	50,0	Mandeln	25,0
Reis	16,0	Orangen	11,0
Erbsen	13,5	Mandarinen	12,0
Feldsalat	4,6	Walnüsse	13,0

Gemüse, wie Blumenkohl, Radies, Karotten, Kürbis, Spinat, Artischoken, Linsen usw., enthielten in 100 g Frischsubstanz 8—10 γ As, Äpfel und Birnen nach Fellenberg 1,0—2,7 γ, nach Jadin und Astruc 5—7 γ, amerikanische Tabake sogar 600—3000 γ.[1]) Die Kenntnis dieser Werte ist für den Pflanzenschutzsachverständigen erforderlich, um bei auftretenden Schädigungen Arsen als Ursache feststellen und eine durch arsenhaltige Pflanzenschutzmittel bewirkte Steigerung des Arsengehaltes zahlenmäßig bestimmen zu können.

Besonders arsenhaltig sind Meeresorganismen[2]), bei denen in 100 g Frischsubstanz folgende Mengen in γ As gefunden wurden:

nach Fellenberg[3]):		nach Sadolin[4]):	
Hering gekocht	170	Dorschleber	70—320
Heringsfleisch	380	Dorschlebertran	300—450
Heringshaut	400	Aal (Öl)	60
Langusten	410	Heringsfleisch	200
eßbare japanische Algen	3010	Heringsöl	900

Es ist überraschend, daß ein für die lebende Zelle starkes Gift in Organismen und in Lebensmitteln eine solche Verbreitung hat; man ist daher geneigt, dem Arsen, das in geringen Dosen stimulierend und erst in stärkeren Mengen schädigend wirkt, eine lebenswichtige Bedeutung zuzuschreiben.

Für den Menschen und seine Gesundheit sind folgende Zahlen wichtig: Bei Gaben von 0,01 g As_2O_3 treten deutliche akute Krankheitserscheinungen auf, als Dosis letalis wird 0,06 g As_2O_3 angegeben. Die größte Einzelgabe beträgt nach dem Deutschen Arzneibuch 0,005 g As_2O_3, die größte Tagesgabe 0,015 g As_2O_3. Bei Gewöhnung soll 0,5 g als Einzelgabe genommen werden können. Symptome der akuten Arsenvergiftung sind Magen- und Unterleibsschmerzen, Durchfall, Appetitlosigkeit, Erbrechen, Kopfschmerzen und Schwindelgefühl, bei chronischer Vergiftung zeigen sich Schlaflosigkeit, Erbrechen, Durchfall, Haut-, Haare-, Nägel- und Knochenerkrankungen (schmerzhafte Keratosen an Händen und Füßen, Deformationen der Nägel), in schweren Fällen motorische und sensible Störungen, Verunstaltungen der Hände, Lähmung und Tod durch Herzlähmung oder Störung der Niere und Leber. Als Gegengabe bei akuter Arsenvergiftung kommen Mittel in Frage, die durch Erbrechen die gewaltsame Entfernung aus dem Magen fördern oder die die löslichen Arsenverbindungen im Darm durch Bildung unlöslicher Verbindungen unschädlich machen oder die als eine Art „Schutzkolloid" ihre Angriffsmöglichkeit herabsetzen (Eisenoxyd, Natriumsulfid, Magnesiumoxyd, Magnesiumkarbonat, Adsorptionskohle, Milch usw.). Bestimmte Organe (Leber, Haare) des menschlichen Körpers nehmen das Arsen in größeren Mengen auf; sie werden daher in erster Linie zur chemischen

[1]) Remington, R. E., Eine bisher unverdächtige Quelle von Arsen in der menschlichen Umgebung. Journ. Amer. chem. Soc. **49**, 1927, 1410—1416 (Chem. Ztrbl. 1927, II, 1105).

[2]) Jones, A. J., Der Arsengehalt einiger mariner Algen. Pharmac. Journ. **109**, 1922, 86—87 (Chem. Ztrbl. 1922, II, 835).

[3]) Fellenberg, Th. von, zitiert S. 394.

[4]) Sadolin, E., Untersuchungen über das Vorkommen von Arsen im Organismus der Fische. Dansk. Tidskr. Farmaci **2**, 1928, 186—196 (Chem. Ztrbl. 1928, II, 1110).

Feststellung der Todesursache bei Unglücksfällen benutzt. Der Arsengehalt der Nägel beträgt normal 15—20 γ Arsen, bei Arbeitern, die ständig mit arsenhaltigem Material zu tun haben, 155 γ Arsen.[1]) Der Körper selbst sorgt durch Exkretion für eine schnelle Entgiftung, schon 5—6 Stunden nach Verabreichung begann bei Schafen die Ausscheidung des Arsens durch die Nieren, nach zwei Tagen waren zwei Drittel der verabreichten Menge ausgeschieden.[2])

Neben der Arsengiftwirkung auf den Menschen muß auch die Bleigiftwirkung kurz berücksichtigt werden, da Bleiarsenatpräparate in ausgedehntem Umfange zur Schädlingsbekämpfung benutzt werden. Die Gefahr, die Blei insbesondere für den mit bleihaltigem Material täglich umgehenden Arbeiter bedeutet, ist bekannt.[3]) Über den normalen und pathologischen Bleigehalt menschlicher Ausscheidungen berichten unter anderen Kehoe, Thaman und Cholak.[4])

Wenn auch für die Giftwirkung von Bleiarsenat auf den Menschen (S. 397) es nur auf Art und Menge der Arsenverbindung als Giftfaktor ankommt, da das Blei als Kation der Arsenverbindung den bestimmten Charakter gibt, so gelangt doch bei der Aufnahme und der Zersetzung von Bleiverbindungen Blei in den Körper, das schon, in ganz geringen Spuren dauernd aufgenommen, zu schweren Erkrankungen führt, da Blei im Gegensatz zu Arsen durch die Nieren kaum ausgeschieden wird, sich vielmehr im Körper aufspeichert und somit kumulative Giftwirkung zeigt. Die „akute" Vergiftung wird somit durch den Arsengehalt, die „chronische" Vergiftung durch den Bleigehalt weitgehend bestimmt.[5])

Die Unmöglichkeit, auch für die im Pflanzenschutz in größtem Ausmaß angewandten Arsenverbindungen (Schweinfurtergrün, Bleiarsenat und Kalziumarsenat) für den Menschen gültige Werte als Dosis letalis angeben zu können, zeigt, daß die Zahl der durch arsenhaltige Pflanzenschutzmittel verursachten Todesfälle sehr beschränkt ist. Schädigungen der menschlichen Gesundheit sind möglich durch unvorsichtige Anwendung der Mittel, durch Genuß arsenbehandelter Pflanzenteile (Gemüse, Früchte) oder der aus ihnen hergestellten Genuß- und Lebensmittel (Wein). Die meisten der bisher bekannt gewordenen Todesfälle sind auf Mord oder Selbstmord zurückzuführen. Die den Vertrieb von Giften regelnden und in allen Kulturstaaten erlassenen gesetzlichen Bestimmungen[6]) sollen diese Möglichkeit ausschließen.

Sieht man von den Unglücksfällen ab, die z. B. in Südafrika durch leichtsinnige Verwendung gebrauchter leerer Arsenpackungen als Lebensmittel- und

[1]) Vámossy, Z. v., zitiert S. 394.

[2]) Green, H. H., The fate of ingested and injected arsenic in sheep with special reference to treatment of haemonchosis. 5. u. 6. Repts. of Dir. Vet. Res. Union of South Africa, 1918, 483—538.

[3]) Seitz, A., Die Bleigefahr im Gewerbe. Reichsarbeitsblatt III (Arbeiterschutz) 1927, Nr. 11, S. 78; Brczina, E., Die gewerblichen Vergiftungen und ihre Bekämpfung. Stuttgart 1932.

[4]) Kehoe, R. A., Thamann, F., und Cholak, J., Über die normale Resorption und Ausscheidung von Blei. Journ. of ind. Hyg. **15**, 1933, 257—305 (zit. n. Chem Ztrbl. 1933, II, 3306).

[5]) Sy, M., Die Gefährdung von Mensch und Nutztier durch Pflanzenschutzmittel. Zeitschr. f. Pflanzenkrankh. **48**. 1938, S. 1—17.

[6]) Vgl. Wilke, S., Pflanzenschutzbestimmungen in Deutschland. Dieses Handbuch, Bd. VI.

Trinkbehälter durch Neger verursacht sind[1]), so kann man sagen, daß in der umfangreichen Literatur außer den Erkrankungen im Kaiserstuhlgebiet[2]), die allerdings nur unter außergewöhnlich ungünstigen Verhältnissen durch die fehlende Reinigungsmöglichkeit infolge Wassermangels möglich waren, kein Fall verzeichnet ist, bei welchem bei sorgfältiger und sachgemäßer Anwendung der Arsenmittel schwere zu Tode führende Schäden am Menschen sicher festgestellt wurden.

Für die Frage, ob arsenhaltiges Gemüse, arsenhaltige Früchte oder arsenhaltiger Wein gesundheitlich schädigen können, soll hier auf die in der Literatur häufig errechneten Zahlen verwiesen werden, die bei den an Obst häufiger gefundenen Arsenmengen die Unmöglichkeit einer gesundheitlichen Schädigung beweisen sollen.[3]) Solchen Berechnungen kommt ein nur für den Einzelfall gültiger, im allgemeinen nur theoretischer Wert zu.

Die Forderung der Gesundheitsbehörden muß unbedingt beachtet werden, daß alle für den Menschen in Betracht kommenden Nahrungs- und Genußmittel in jeder Beziehung völlig einwandfrei sein und jede Möglichkeit einer Schädigung ausschließen müssen. Es sind in Deutschland vom Reichsgesundheitsamt und der Biologischen Reichsanstalt „Vorsichtsmaßregeln zur Verhütung von Unglücksfällen beim Gebrauch von arsenhaltigen Pflanzenschutzmitteln, insbesondere gegen Rebschädlinge“[4]) bekannt gegeben worden, die genau zu beachten sind, und es sind weiterhin gesetzliche Bestimmungen erlassen worden, die die Anwendung von Arsenverbindungen in bestimmten Kulturen völlig[5]) oder von einem bestimmten Zeitpunkt ab[6]) verbieten oder die den Arsengehalt der Spritzbrühen begrenzen.[7])

Da im Wein- und Obstbau die Verwendung von Arsenmitteln, solange nicht gleichwertige arsenfreie Mittel zur Verfügung stehen, unbedingt notwendig ist und auch im Erwerbsobstbau im größten Umfange durchgeführt wird, ist die Gefährdung der menschlichen Gesundheit durch arsenhaltiges Obst oder durch Wein[8]) gegeben. Es liegen zahlreiche Veröffentlichungen vor, die Angaben ent-

[1]) Thornton, F. N., The dangers of the locust campaign to the human beings. Quart. Bull. Hlth., Nr. **5** (Geneva), 1936, 158—159; Mouren, Th., Rapport présenté à l'Acad. de Médicine sur l'emploi des composées arsenicaux en Agriculture considéré au point de vue d'Hygiène publique. Bull. Acad. médic. Séance **5**, 1909, 17—57.

[2]) Dörle, M., und Ziegler, K., Schädigungen bei Rebschädlingsbekämpfung. Ztschr. f. klin. Medizin **112**, 1929, 237; Sy, M., zitiert Seite 396 Fußnote 5.

[3]) Zur Aufnahme der medizinischen Minimaldosis von 1 mg As sollen 25 Äpfel oder 50 Pflaumen oder 125 Kirschen gegessen werden müssen. Legt man nach Mercks Index als Minimaldosis 5 mg As zugrunde, so muß die 5fache Menge, also 125 Äpfel, 250 Pflaumen oder 625 Kirschen, gegessen werden.

[4]) Abgedruckt im „Nachr.-Bl. f. d. Dtsch. Pflanzenschutzdienst“ **14**, 1934, Nr. 9.

[5]) Verbot des Bleiarsenats im Weinbau durch Verordnung vom 29. März 1928, RGBl. I, 137 u. Amtl. Pflanzenschutzbestimmungen **2**, 1928, 5—6.

[6]) Verbot der Anwendung arsenhaltiger Spritzbrühen vom 1. August, arsenhaltiger Stäubemittel vom 1. Juli eines jeden Jahres durch Verordnung vom 20. Mai 1936 RGBl. I, 479 und Amtl. Pfl.-Best. **7**, 1936, 81.

[7]) Der Arsengehalt von Spritzbrühen darf 0,10% As nicht übersteigen, Verordnung vom 17. Juli 1934, RGBl. I, 712 u. Amtl. Pfl.-Best. **6**, 1934, 88.

[8]) Tropp, C., und Rausch, G., Über eine Massenarsenvergiftung nach Weingenuß an Bord. Dermatologische Wochenschrift **95**, 1932, 1023—1031, Lewin, L., s. S. 394, Fußnote 3.

halten über gefundenen Arsengehalt bei Obst und Wein[1]) und über die Möglichkeit der Vermeidung oder der Entfernung allzu hoher Arsenrückstände[2]) (mechanisch durch Bürsten und Wischtücher, chemisch durch Waschungen). Auch auf die zahlreichen Veröffentlichungen über die Arsengehaltsminderung beim Wein durch Gärung und durch Gärungszusätze sei hier nur hingewiesen.[3]) Die insbesondere in USA., in Südafrika und in Australien (Neuseeland) durchgeführten Waschungen des Obstes werden je nach der Art des Spritzbelages meist mit verdünnten und oft noch erwärmten Lösungen von Salzsäure und Natriumsilikat durchgeführt. Den Waschlösungen wurden versuchsweise auch Zusätze (Netzmittel usw.) zugegeben, und es wurden auch Untersuchungen über den Einfluß von Hilfsstoffen, die den Spritzbrühen zur Erhöhung der Haft- und Regenbeständigkeit zugefügt waren, auf die Abwaschbarkeit der Arsenrückstände durchgeführt[4]), um in jedem Falle die staatlich vorgeschriebenen Höchstarsenmengen unbedingt einzuhalten (z. B. für USA. 1935 für Arsen und Fluor: 0,01 grain As_2O_3, für Blei: 0,018 grain per pound Früchte — die Zahlen entsprechen 1,0 mg As, 2,4 mg Pb und 1,3 mg Fluor je kg Obst; in England: 1,429 mg As_2O_3 je kg Früchte). Auch die Frage, inwieweit die Waschlösungen fäulnis-

[1]) vgl. Zusammenstellungen von Martin, Stellwaag, Trappmann usw. zitiert S. 382; Morstatt, H., Arsenbefunde auf englischen und amerikanischen Äpfeln. Anz. f. Schädlingskunde **2**, 1926, 47; Hartzell, A., and Wilcoxon, F., Analysis of sprayed apples for lead and arsenic. Journ. econ. Entom. **21**, 1928, 125. Hengl, F., Reckendorfer, P., u. Beran, F., Untersuchungen über den Arsengehalt an Trauben und Most als Folge der Schädlingsbekämpfung. Wein und Rebe **11**, 1929, 3—7.

[2]) Ellet, W. B., and Miller, M. P., The removal of spray residue from apples. Ann. Rep. Virgin Polytechn. Inst. Agric. Exp. Stat. 1928 Blacksburg; Pettey, F. W., and Rose, C., Removal of spray residue. Farming of South Africa **3**, 1928, 835; Diehl, H. C., Fischer, D. F., Hartmann, H., Magness, J. R., and Robinson, R. H., Removal of spray residue from apples und peares in the Pacific North East. U. S. Dept. Circ. **59**, 1929, 1—19; Robinson, R. H., and Hatch, M. B., Spray residue information for the Orchardist and fruit packer. Stat. Bull. Ore. agric. Exp. Stat. **341**, Corvalis Ore., 1935; Hough, W. S., Spray residues and their removal from apples. Bull. **302**, Agric. exp. Stat. Blacksburg, 1936; Trappmann, W., Maßnahmen und Einrichtungen zur Entfernung des Spritzbelages an Obst. Nachr.-Bl. f. d. Dtsch. Pfl.-Dienst **11**, 1931, 42—44.

[3]) Schätzlein, Chr., Über den Gehalt von Rebblättern, Trauben, Most, Wein, Hefe, Trestern, Tresterwein und Hefewein an Arsen als Folge der Schädlingsbekämpfung. Der Weinbau der Rheinpfalz **10**, 1922, 186 und Der Dtsch. Weinbau **1**, 1922, 196; Dahmer, G., und Meyer, H., Untersuchungen über den Arsen- und Bleigehalt an Obst im Gefolge der Schädlingsbekämpfung. Geisenheimer Mitt. üb. Obst- und Gartenbau **43**, 1928, 3—8; v. d. Heide, K., und Hennig, Zusammensetzung von Trauben- und Apfelsüßmosten und ihr Gehalt an Arsen, Kupfer und Zink. Ztschr. f. Untersuchung der Lebensmittel **66**, 1933, 321—338; Sailer, E., Über die Entarsenierung von Traubensäften. Das Weinblatt. Allg. Dtsche. Weinfachzeitung, **35**, 1937, Heft 34; Boßelmann, H., u. Koch, A., Über das Schicksal des Arsens bei der Vergärung arsenhaltiger Obstsäfte. Ztschr. f. Untersuch. der Nahrungs- u. Genußmittel **46**, 1923, Heft 1; Vogt, E., Behandlung von Weinen mit Eisenoxyd, 16. Jahresber. d. Bad. Weinbau-Inst. Freiburg **1937**, S. 42.

[4]) Carter, R. H., An investigation of solvents for the removal of lead arsenate residues from fruits. Journ. of econ. Entom. **27**, 1934, 848; Fluke, C. L., Dunn, E. P., and Ritcher, P. O., Silicates of Soda incorporated with lead arsenate in the last regular spray and aid to residue removal. Journ. econ. Enton. **28**, 1935, 1056—1058; Haller, M. H., Smith, E., and Ryall, A. L., Spray-residue removal from apples and other fruits. U. S. Dept. agric. Farmer's Bull. **1752**, 1935; Robinson, R. H., Spray residue on apples. Suppl. Solvents for its removal. — Industr. and Engin. Chem. **28**, 1936, 455—457.

erregende Pilzsporen auf die Früchte übertragen und damit eine weitere Schädigung des Obstes begünstigen, wurde in letzter Zeit berücksichtigt.[1])

In jedem Falle sind diese Waschungen, die besondere Geräte, eine besonders sorgfältige Behandlung der Früchte, eine Trocknung und häufig auch eine Paraffinierung des Obstes erforderlich machen, eine teure zusätzliche Maßnahme.

Bei Gemüse und bestimmten Feldfrüchten[2]) wird in den meisten Staaten von einer Anwendung der Arsenmittel abgesehen. Untersuchungen in USA. zeigten, daß mit Arsen bespritzter Kohl noch 30 Tage nach der Behandlung die zulässige Höchstgrenze überschritt.[3])

Dem Arsen kommt nicht nur als Magengift Beachtung zu, es wird auch — ähnlich der Kontaktwirkung bei Insekten (S. 390) — von der Haut resorbiert.[4]) Diese durch Resorption durch die Haut mögliche Giftwirkung muß besonders in Gegenden beachtet werden, in denen Wassermangel die Anwendung der Arsenspritzmittel unmöglich macht und zur ausschließlichen Verwendung von Arsenstäubemitteln zwingt und auch dem Arbeiter die notwendige Reinigung des Körpers und der Arbeitskleidung erschwert ist (S. 397).

5. Wirkung auf Nutztiere

In noch stärkerem Maße als der Mensch können Nutztiere (Weidevieh, Wild, Geflügel, Bienen) durch die zur Schädlingsbekämpfung verwendeten Arsenmittel gefährdet werden, indem sie arsenbehandelte Pflanzen und Pflanzenteile fressen oder von den Pflanzen oder vom Boden das verspritzte, verstäubte oder als Köder ausgelegte Arsen aufnehmen oder aber an Arsen eingegangene Schädlinge fressen.

Folgende Werte für die Dosis letalis bei den wichtigsten Haustieren finden sich in der Literatur[5]):

für Rinder	15—30 g As
für Pferde, Schafe, Ziegen	10—15 g As
für Schweine	0,5—1 g As
für Hunde	0,5—0,1 g As
für Hühner	0,1—0,15 g As
für Tauben	0,05—0,1 g As

[1]) Schnellhardt, O. F., & Heald, F. D., A study of the toxic action on gray- mold spores of cleaning solutions used in spray residue removal. Phytopathology **26**, 1936, 564—577; Baker, K. F., and Heald, F. D., Some problems concerning blue mold in relation to cleaning and packing of apples. Phytopathology **22**, 1932, 879—898.

[2]) Peeger, Untersuchungen von württembergischem Hopfen der Ernte 1933 auf Arsengehalt. Allg. Brauer- und Hopfenzeitung **74**, 1934, 369; Hampp, H., Woher kommt das Arsen und das Kupfer im Hopfen und welchen Einfluß haben sie auf den Brauprozeß und auf die Qualität des Bieres. Allg. Brauer- und Hopfenzeitung **73**, 1933, Nr. 195—196; Cottier, W., The use of insecticides in the control of the white butterfly. Wellington, New Zealand. Journ. Agric. **52**, 1936, 24—29.

[3]) Smith, C. E., Reid W. J., Harrison, P. K., and Bare, C. O., A study of arsenical dusting of cabbage in relation to poison residues. U. S. Dept. Agric. Circ. **411**, 1937.

[4]) In der Zahnheilkunde werden Arseneinlagen bei der Zahnbehandlung zum Abtöten der Nerven verwandt.

[5]) Fröhner, E., Lehrbuch der tierärztlichen Arzneimittellehre. Stuttgart 1889 (1919); Reeves, C. J., The arsenical poisoning of livestock. Journ. econ. Entom. **18**, 1925, 83; Willberg, M., Zur Frage nach der Resistenz verschiedener Tiere gegenüber Arsen. Biochem. Ztschr. 1913, 231—252.

Als therapeutische Dosen werden nach Raucourt[1]) für Pferde 2,2 g As_2O_3, bei Rindern 1,2 g As_2O_3 gegeben. Nach Chappelier und Raucourt[2]) ist Arsenvergiftung anzunehmen, wenn

bei Hasen und Kaninchen	im Muskel	0,5—0,1 mg As
	in der Leber	1—4 mg As
bei Rebhuhn	im Muskel	0,5—0,1 mg As
	in der Leber	0,5—1,5 mg As

je 100 g gefunden werden.

Es ist nicht gleichgültig, in welcher Form das Arsen aufgenommen wird: Nach G. Lander[3]) wirkten

bei einem Pferd	3—6 g	gelöstes As_2O_3 tödlich
	44 g	festes As_2O_3 nicht tödlich
bei einem Hund	0,050 g	Kaliumarsenit tödlich
	0,162 g	Natriumarsenit tödlich
	17,5 g	grobes As_2O_3-Pulver nicht tödlich.

Die Frage der Arsengewöhnung behandeln u. a. W. Hausmann und M. Cloetta[4]); nach Cloetta beruht die zunehmende Arsengewöhnung auf einer allmählich eintretenden Aufnahmeverweigerung durch den Darm. Im Kot geht nach eingetretener „Gewöhnung" mehr Arsen „unverdaut" ab. Die Arsengewöhnung gilt nur für Arsenpulver, weniger für Arsenlösungen; Arseninjektionen zeigen normale Empfindlichkeit der Tiere.

Die Gefährlichkeit des Bleis als chronisch wirkendes Magengift zeigte H. A. Kuhn[5]) an Hunden, die längere Zeit mit Bleiarsen gefüttert bereits vor Erreichung der für Arsen bekannten letalen Dosis eingingen.

Für kleine Nutztiere liegen auf Grund von Versuchen auch Zahlen über die Giftigkeit arsenhaltiger Pflanzenschutzmittel vor. Nach Chapellier und Raucourt[6]) betragen die letalen Dosen je kg Körpergewicht für

Hauskaninchen:	Bleiarsenat	200 mg des Mittels oder	40 mg As
	Kalziumarsenat	85 mg „ „ „	24 mg As
	Aluminiumarsenat	70 mg „ „ „	22 mg As
	Schweinfurtergrün	30 mg „ „ „	13 mg As
Rebhühner:	Bleiarsenat	300 mg „ „ „	60,6 mg As
	Kalziumarsenat	50 mg „ „ „	13,8 mg As
	Schweinfurtergrün	25 mg „ „ „	10,6 mg As.

Eine große Gefahr können arsenhaltige Pflanzenschutzmittel für Weidevieh und Wild bedeuten: durch Verfüttern von arsenhaltigem Heu[7])[8]) an Pferde,

---

[1]) Raucourt, M., Observations sur la toxicité des insecticides arsenicaux. Rev. Vég. **37**, 1935, 591—597.

[2]) Chappelier, A., et Raucourt, M., Les traitements insecticides arsenicaux sont-ils dangereux pour le gibier et pour les animaux de la ferme? — Ann. Epiph. Phytog. N. S. **2**, 1936, 191—239.

[3]) Lander, G., Vetarinary toxicology. London 1926.

[4]) Hausmann, W., Zur Kenntnis der Arsengewöhnung. Arch. f. d. ges. Physiolog. **113**, 1906, 327—340; Cloetta, M., Über die Ursache der Angewöhnung an Arsenik. Arch. f. exper. Pathologie und Pharmakologie **54**, 1906, 196—205.

[5]) Kuhn, H. A., The problem of arsenical residues: Importance of spray deposits from the standpoint of public health. 4. Int. Confer. Entom. Ithaca, 1928, II, 673—674.

[6]) s. Fußnote 2, s. a. Sy, M., zitiert Seite 396.

[7]) Krüger, K., und Schander, R., Vergiftungserscheinungen an Weidevieh nach der Verwendung von arsenhaltigen Stäubemitteln. Nachr.-Bl. f. d. Dtsch. Pfl.-Dienst **13**, 1933, 1—2; Lehmann, H., Luzerneschädlinge. Ztschr. f. Pfl.-Krankheiten **43**, 1933, 625—638 und **44**, 1934, 486—487; Krüger, K., Erwiderung auf den Artikel Luzerneschädlinge von Dr. H. Lehmann. Ztschr. f. Pfl.-Krankheiten **44**, 1934, 92—94, 150—151.

[8]) Frederick, H. J., Feeding value of alfalfa hay treated with calcium arsenate. Utah Agric. Exp. Stat. Bull. **223**, 1930, 8 S.

Rinder, Schafe und Ziegen durch zu frühzeitiges Austreiben auf arsenbehandelte Weideflächen, insbesondere auch in grasbestandene Obstgärten, in denen die Obstbäume mit Arsen und Kupfermitteln gespritzt wurden, und bei Forstbestäubungen[1]), bei denen aus Nachlässigkeit oder Unvorsichtigkeit an Start- und Ladeplätzen oder auf vom Wald eingeschlossenen Gras- und Weideflächen arsenhaltige Pflanzen von Weidevieh und Wild aufgenommen wurden, sind wiederholt Schäden und Verluste eingetreten.

In Südafrika haben die durch intensive Heuschreckenbekämpfung mit Arsenködern[2]), mehr vielleicht noch die durch Verwendung von Arsenlösungen zur Ungezieferbekämpfung am Vieh (Schädigung durch Hautresorption bei der Viehwäsche) entstandenen Verluste Versuche über die Giftempfindlichkeit verschiedener Haustiere gegen Arsenmittel veranlaßt.[3]) Bei den im allgemeinen hohen Werten, die als letale Arsendosen für Weidevieh bekannt sind, hat es sich gezeigt, daß bei Beachtung gewisser Vorsichtsmaßregeln Verluste zu vermeiden sind.[4]) Die für eine Schädigung oder Tötung eines Nutztieres erforderlichen Mengen arsenhaltigen Futters, die sich aus dem Arsengehalt des Futters und der letalen Dosis für das Nutztier errechnen lassen, haben — im Gegensatz zu den für den Menschen (S. 395) errechneten Werten — hier praktische Bedeutung und entsprechen auch mehr der Wirklichkeit, da sie jederzeit durch Fütterungsversuche gestützt werden können und durch Versuche nachgeprüft wurden. Hasen sind weniger resistent als Kaninchen[5]), Hühnerwild (Rebhuhn, Wachtel) weniger als Haushuhn[6]), bei letzteren waren Kücken weniger arsenresistent als ausgewachsene Hühner[7]). Den schnellen Abtransport des Arsens aus dem Körper wies Green[8]) an Schafen nach (S. 396).

Die bei der Obstbaumspritzung auf die Unterkulturen (Gras) gebrachten Arsenmengen und ihre Beständigkeit gegenüber Witterungseinflüssen behandeln u. a. Raucourt[9]) und Beran[10]). Weitere Arsenanalysen an arsenbehandeltem Gras (bei der Heuschreckenbekämp-

---

[1]) Lorge, Bekämpfung des Eichenwicklers durch Bestäubung vom Flugzeug in der Preuß. Oberförsterei Haste. Ztschr. f. Forst- u. Jagdwesen **59**, 1927, 168—178; Dankwortt, P. W., und Pfau, E., Massenvergiftungen von Tieren durch Arsenbestäubungen vom Flugzeug. Ztschr. f. angew. Chemie **39**, 1926, 1486—1487; Kolster, Bekämpfung des Kiefernspanners in der Oberförsterei Hersfeld-Ost vom Flugzeug aus. Ztschr. f. Jagd- und Forstwesen **59**, 1927, 237—251.

[2]) du Toit, P. I., and Steyn, D. G., The danger of the locust campaign to stock. Quarterl. Bull. Hlth., Geneva, Org. **5**, 1936, 159—160; Whitehead, F. E., The effect of arsenic as used in poisoning grashoppers upon birds. Bull. Oklahama Agric. Exp. Stat. **234**, 1934, 218.

[3]) Green, H. H., and Dijkman, C. D., Some experiments on the fate of arsenic in the animal body. 7. u. 8. Rep. of the Dir. Vet. Res. U. of Southafrica 1918, 689—698; Pollock, H. F., Arsenicals poisoning in the field. Vet. Journ. **85**, 1929, 372—377; Green, H. H., The fate of ingested and injected arsenic in sheep with special reference to treatment of heemonchosis. 5. u. 6. Rep. Dir. Vet. Res. U. of Southafrica 1918, 483—538.

[4]) Chapellier, A., et Raucourt, M., zit. S. 400; Feytaud, J., Sur les risques d'empoisonnement du gibier par les Insecticides. Rev. zool. Agric. **35**, 1936, 31; Frédérick, H. J., zit. S. 400.

[5]) Willberg, M., Zur Frage nach der Resistenz verschiedener Tiere gegenüber Arsen. Biochem. Ztschr. **51**, 1913, 231—252.

[6]) Chapellier, A., et Raucourt, M., zit. S. 400.

[7]) Thomas, E. F., and Shealy, A., Lead arsenate poisoning in chickens. Journ. of Agric. Res. **45**, 1932, 317—319.

[8]) Green, H. H., zit. S. 396.

[9]) Raucourt, M., Recherches chimiques sur les traitements arsenicaux des arbres fruitiers. Compt. Rend. hebd. des Séance. Acad. Agric. France **20**, 1934, 714—717.

[10]) Beran, F., Der Arsengehalt von Futtergras als Folge der Schädlingsbekämpfung. Anz. f. Schädlingskde. **10**, 1934, 43—47.

fung) führten Husband und Duguid[1]) durch, die frisch bespritztes Gras als schwere Gefahrenquelle (ein Ochse starb innerhalb 100 Stunden) für Weidevieh zeigen konnten. Als Zeit, die von der Anwendung der Arsenmittel bis zur Verfütterung des behandelten Grases bei Versuchen und Beobachtungen verstrichen war, bzw. nach Ansicht der Autoren verstreichen muß, wurden von Beran 5 Wochen, von Lehmann 3 Wochen, von Frédérick sogar 10 Tage angegeben. Da für die Feststellung dieser Frist die Witterungsverhältnisse (Regen), die Art der Pflanzen (rauhe oder glatte Blattoberfläche, Größe der Wachstumszunahme) und die Art der Arsenverbindungen und ihrer Zusätze (Haftmittel) von Bedeutung sind, ist eine bestimmte Vorschrift kaum zu geben; eine Frist von 5 Wochen dürfte in jedem Fall angebracht sein, außerdem sollte bei Verwendung von Schnittfutter die Mischung des arsenhaltigen Futters mit unbehandeltem empfohlen werden.

Schwieriger ist die Verhütung von Arsenschäden im Forst, da eine gleichmäßige Verstäubung leicht durch ungleichmäßiges Arbeiten der Stäubevorrichtung oder durch Klumpen des Pulvers erhalten wird, und das Wild eine bestimmte Zeit nach der Behandlung nicht von den behandelten Kulturen ausgeschlossen werden kann. Wenn auch die Beobachtung gemacht wurde, daß arsenbehandelte Pflanzen von Tieren oft gemieden werden, so ist man doch auf Grund der eingetretenen Schadfälle in der Forstverwaltung seit einigen Jahren sehr bemüht, die Forstschädlingsbekämpfung möglichst mit arsenfreien Mitteln durchzuführen.[2])

Im Forst sind in letzter Zeit an Wild, Bienen und Raupen Arsenschäden beobachtet worden, die durch Industrieabgase verursacht wurden.[3]) Die an Wild beobachteten Fälle sind für den Pflanzenschutzsachverständigen insofern wichtig, da sie ihm Krankheitsbilder einer chronischen Arsenvergiftung zeigen, wie sie bei der Schädlingsbekämpfung nicht beobachtet und nicht sehr wahrscheinlich sind; sie können aber warnend auf die Folgen einer ständigen Aufnahme subletaler Dosen aufmerksam machen.

Bei Hühnervögeln ist neben der Frage der Aufnahme vergifteter Pflanzen oder der ausgestreuten Arsenköder (z. B. zur Heuschrecken-, Tipula- und Erdraupenbekämpfung) noch der Gesichtspunkt zu beachten, in welchem Umfange Hühnervögel durch Fressen der an Arsen eingegangenen Schädlinge geschädigt werden können.

Die Arsenresistenz der Hühnervögel (Rebhuhn, Wachtel), insbesondere des Haushuhnes ist sehr hoch, so daß eine Gefährdung in Käfigversuchen[4]) nicht beobachtet wurde und auch im Freiland nicht zu befürchten ist. Haushuhn und Wachtel, die 24 Stunden gehungert hatten, fraßen mit 4% Arsenik versetzte Kleie ohne Gesundheitsstörungen[5]); die Vögel unterschieden zwischen vergifteten und unvergifteten Heuschrecken und bevorzugten letztere. Heuschrecken und Heuschreckenmehl schadeten nicht, wenn sie 120 mg As_2O_3 in 100 g ent-

[1]) Husband, A. D., and Duguid, J. F., The toxicity to grazing animals of grass sprayed with sodium arsenite. Rhod. Agric. Journ. **31**, 1935, 25—35.

[2]) Escherich, K., Los vom Arsen im Forstschutz. Der dtsch. Forstwirt **14**, 1932, 707—708.

[3]) Prell, H., Die Schädigung der Tierwelt durch Industrieabgase. Thar. Forstl. Jahrb. **87**, 1936, 189—238; ders., Vergiftung von Schmetterlingsraupen durch Flugstaubarsen. Thar. Forstl. Jahrb. **88**, 1937, Heft 2, 126—136; ders., Die Schädigung der Tierwelt durch die Fernwirkung von Industrieabgasen. Arch. f. Gewerbepathol. u. Gewerbehygiene **7**, 1937, 656—670.

[4]) Thomas, E. F., and Shealy, A., zit. S. 401.

[5]) Whitehead, F. E., The effect of arsenic as used in poisoning grashoppers upon birds. Bull. Oklahama Agric. Exp. Stat. 1934, Nr. 218; Feytaud, J. A., A propos des lachers des Cailles pour la lutte contre des insectes ravageurs. Rev. zool. agric. appliqu. **24**, 1925, 29—36.

hielten und bis zu 55 g in der Woche an 2-kg-Hühner lange Zeit verfüttert wurden.[1]) Störche verzehren in Südafrika in großen Mengen ohne jeden Schaden die an Arsen eingegangenen Heuschrecken. Nach Chappelier und Raucourt müßten Rebhühner (letale Dosis 50 mg Kalziumarsenat oder 25 mg Schweinfurtergrün oder 300 mg Bleiarsenat), die normal täglich 2—3 Dutzend Kartoffelkäfer fressen, in kürzester Zeit 350 dieser Schädlinge aufnehmen, um geschädigt zu werden[2]), von einer Taube (letale Dosis 50—100 mg As_2O_3) müßten 50000 bis 100000 Tipulalarven (gefundener Arsengehalt 0,001 mg As_2O_3) gefressen werden.

Auch für Singvögel wird in Kreisen des Vogel- und Naturschutzes eine Gefahr durch arsenhaltige Mittel befürchtet.

Abgesehen davon, daß Singvögel lebende Raupen vor toten Raupen bevorzugen[3]) und unter normalen Außenbedingungen letztere kaum aufnehmen, ist auch hier die z. B. in einer Spannerraupe gefundene Arsenmenge (0,1 γ As) im Vergleich zur letalen Arsenmenge für einen Singvogel (2—5 mg As) so gering, daß 20000—50000 vergifteter Raupen gefressen werden müßten. Nachgewiesene Schädigungen der Singvögel durch arsenvergiftete Insekten sind daher auch niemals beobachtet worden.

Durch arsenhaltige Pflanzenschutzmittel werden auch Bienen bedroht.[4])

Die ersten sicher nachgewiesenen Schadmeldungen kamen aus dem Forst[5]), aber auch im Feldbau[6]) (z. B. bei Spargelkulturen und Rapsfeldern) hat es sich gezeigt, daß Arsenstäubemittel, die von den Bienen wie Blütenstaub gehöselt, in den Stock eingetragen und an die Brut verfüttert werden, schlagartig ganze Völker zum Absterben bringen können. Diese Schädigungsmöglichkeit ist sicher festgestellt; es ist daher Sorge zu tragen, daß die Verwendung von Arsenstäubemitteln in Kulturen, die von Bienen besucht werden und auf den Bienenbesuch wegen der Befruchtung angewiesen sind (Obst, Rapsschläge usw.), vermieden wird oder aber daß durch zeitweilige Entfernung der Bienenvölker aus der Gefahrenzone (mindestens 10 km, bei Forstbestäubungen durch Verordnung oft vorgeschrieben) in Zukunft Schäden verhütet werden.

Nicht so eindeutig ist die Frage der Möglichkeit einer Arsenschädigung der Bienen bei Spritzmitteln geklärt.[7]) Schäden können hier entstehen durch längeres Offenstehenlassen

[1]) Zyl, J. P. van, On the toxicity of arsenic to fowls. Ann. Rep. Dir. Vet. Ser. U. of South-africa, 15. Rept. II, 1929, 1189—1202.

[2]) Chapellier, A., et Raucourt, M., zit. S. 400; Müller-Böhme, H., Ist die Anwendung arsenhaltiger Insektenmittel für Wild und Geflügel gefährlich? Ztschr. f. Pflanz.-Krankh. **46**, 1936, 439—442.

[3]) Whitehead, F. E., zit. S. 402; Trägardh, J., The economic possibility of aeroplan dusting against forest insects. Bull. Entom. Res. **26**, 1935, 487—495.

[4]) Himmer, A., Über die Einwirkung arsenhaltiger Stäubemittel auf die Bienen. Verh. dtsch. Ges. f. angew. Entom. 1934, 94—103; Hoskins, W. M. and Harrison, A. S., The buffering power of the content of the ventriculus of the honeybee and its effect upon the toxicity of arsenic. Journ. econ. Entom. **27**, 1934, 924—942; Kickhöffel, K. H., Pflanzenschutz und Bienenzucht. Verl. R. Poettkem, Anklam 1931 (Vortragsreihe d. Reichsausschusses für Bienenzucht).

[5]) Krieg, H., Massenvergiftung von Tieren durch Arsenbestäubung vom Flugzeug. Ztschr. f. angew. Chemie **40**, 1927, 201; Kolster, Lorge, Danckwortt und Pfau, zit. S. 401.

[6]) Geinitz, Bienenverluste durch Spargelschädlingsbekämpfung. Verh. dtsch. Ges. angew. Entom. 1934, 111—113.

[7]) Zander, E., Bienenzucht und Schädlingsbekämpfung. Anz. f. Schädlingskunde **13**, 1937, 28—31; Doane, R. W., Bees vs. spraying. Journ. econ. Entom. **16**, 1923, 527—531; Trappmann, W., Bienen und Arsenspritzungen. Leipziger Bienen-Ztg. **40**, 1925, 170—171; Speyer, W., Vermeidung von Nachteilen für die deutsche Bienenzucht bei der Bekämpfung der Obstbaumschädlinge. In: Bienenweide von A. Koch. Verl. Leipz. Bienen-Ztg. 1934; Eagland, J. S., Bee mortality in the orchard. The effect of arsenical sprays. Journ. Dept. Agric. Victoria **34**, 1936, 299—301; Loewel, E. L., und Lüttgau, W., Obstbaumspritzung und Bienensterben im Altländer Obstbaugebiet. Gartenbauwirtschaft **10**, 1936, 521—536; Hengl, F., Die Schädlingsbekämpfung mit Arsenmitteln und die Bienenzucht. Die Landwirtschaft, Wien, 1925, 77.

oder unachtsames Verschütten der Spritzbrühe, da die Bienen besonders im Frühjahr jede Flüssigkeitsansammlung gerne als Tränke benutzen. Weiterhin wird von den Pflanzenschutzstellen stets darauf hingewiesen, daß blühende Pflanzen (Obstbäume, Raps) nicht mit Arsenspritzmitteln behandelt werden dürfen, daß auch auf blühende Unkräuter Rücksicht zu nehmen ist und diese möglichst vor der Spritzung zu entfernen sind, und daß in nächster Nähe der Bienenstände die Spritzungen in die Tagesstunden zu verlegen sind, in denen die Bienen ihren Hauptflug noch nicht begonnen oder bereits beendet haben. Werden diese Vorsichtsmaßregeln nicht beachtet, so kann auch bei Arsenspritzmitteln Bienensterben auftreten. Es ist jedoch noch nicht beobachtet worden, daß Bienen die einmal angetrockneten Arsenspritzflecken durch Lecken wieder lösen und aufnehmen. Man kann zu der in der Fachliteratur oft behandelten Frage: „Obstbaumspritzungen und Bienen" der von Chapellier und Raucourt auf Grund der Erfahrungen in Frankreich geäußerten Meinung wohl beipflichten, daß „Arsenpsychose" und Reklamationen über irgendwie entstandene Verluste überall dort auftreten, wo die Arsenbehandlung gerade eingeführt wurde, daß aber der sichere Nachweis des Arsens als Ursache in den meisten Fällen nicht erbracht werden kann und daß die Klagen sofort verstummen, sobald ein solcher Nachweis durch chemische Untersuchung der eingegangenen Bienen gefordert wird.

Über die Arsenempfindlichkeit der Bienen stellten Hilgendorff und Borchert, Prell und Himmer eingehende Untersuchungen an[1]); letzterer gibt als Dosis letalis 0,2—0,3 γ As_2O_3 (= 0,11—0,14 γ As) an.

Mit der Möglichkeit einer Schädigung der Fische bei Anwendung arsenhaltiger Pflanzenschutzmittel beschäftigte sich Bandt[2]). Er wies nach, daß für Forellen, für welche die letale Dosis bei 20—25 mg As_2O_3 je Liter Wasser liegen soll, sowie auch für andere Fische die Forstbestäubung mit Arsenmitteln auch bei Verwendung von 50—80 kg je Hektar keine Gefahr bedeutet. Trotzdem empfiehlt er fischreiche Gewässer bei der Bestäubung möglichst auszusparen.

6. Einwirkung des Arsens auf den Boden

Besonders in mehrjährigen Kulturen (Obst-, Wein- und Baumwollkulturen), die in jedem Jahre einer mehrfachen Arsenbehandlung unterworfen werden, drängt sich die Frage auf, inwieweit durch die ständige Zuführung so starker „Gifte" der Boden verändert und seine Fruchtbarkeit herabgesetzt wird und die Pflanzen selbst das Arsen, Kupfer oder Blei aufnehmen und sie damit für den Genuß unzuträglich werden.[3])

Als außerordentlich verbreitetes Element findet sich das Arsen in geringen Mengen in der gesamten Materie (S. 394), insbesondere auch im Boden. Ein Arsengehalt von 0,187 bis 0,60 mg As wird als normal angesehen, Böden mit 1 mg in 100 g Boden sind nicht ungewöhnlich. Bei Versuchen verglich Fellenberg[4]) einen normalen Boden mit 0,20—0,24 mg As mit einem durch Eisenerzablagerungen sehr arsenreichen Boden mit einem Höchstgehalt von 158 mg As je 100 g Boden, der unter einem Apfelbaum auch noch Werte von 9,3 und 15 mg As zeigte.

---

[1]) Hilgendorff, G., und Borchert, A., Über die Empfindlichkeit der Bienen gegen Arsenstäubemittel. Nachrichtenbl. f. d. Dtsch. Pflanzenschutzdienst **6**, 1926, 37—38; Prell, H., Über die Dosis letalis minima des Arsens der Bienen. Anz. f. Schädlingskunde **10**, 1934, 30—31; Himmer, A., zit. S. 403.

[2]) Bandt, H. J., Leiden die Fische von der Arsenbestäubung. Nachrichtenbl. f. Naturdenkmalpflege **10**, 1932; ders., Über die Giftwirkung arsenhaltiger Bestäubungsmittel zur Bekämpfung von Forstschädlingen auf Fische. Dtsch. Forstztg. **47**, 1932, 158—162.

[3]) Gasow, H., Zur Bekämpfung der Schnakenlarven (*Tipula padulosa* u. *Tipula oleracea*) mit chemischen Mitteln. Landw. Jahrbücher, 77. Bd. 1933. S. 69—112 (Literatur!).

[4]) Zuccarini, zit. nach Schätzlein, siehe S. 405; Hengl, Reckendorfer und Beran, zit. S. 398; Truninger, E., Arsen als natürliches Bodengift in einem schweizerischen Kulturboden. Landw. Jahrb. d. Schweiz, 1922, 1015; Fellenberg, zit. S. 394.

Dem Boden wird in Industriegebieten durch Rauchgase, in landwirtschaftlichen Bezirken durch Kunstdünger, die oft höheren Arsengehalt zeigen, ständig Arsen zugeführt. Es ist bekannt, daß Pflanzen auf Böden Metallsalze[1]), insbesondere Arsen[2]), jedoch auch Kupfer[3]) und Blei[4]), aufnehmen. Es ist auch bei Pflanzen beobachtet worden, daß durch die Aufnahme geringer Spuren von Arsen eine stimulierende Wirkung[5]), durch Aufnahme größerer Arsenmengen jedoch Schädigungen[6]) eintreten.

Gegenüber dem normalen Arsenvorkommen im Boden und der Arsenzuführung durch Industriegase sind die bei der Schädlingsbekämpfung in den Boden gelangenden Arsenmengen (nach Schätzlein 0,022 mg As je 100 g Boden jährlich) sehr gering.[7])

Die in den Boden gelangenden Arsenmengen werden außerdem durch zwei- und dreiwertige Elemente, insbesondere durch Eisen, in schwer lösliche Arsenverbindungen überführt. Auch Kalziumkarbonat, Ätzkalk, Kompost und Stallmist binden als kalkhaltige bzw. kolloidale Substanzen das Arsen weitgehend und entgiften dadurch den Boden.[8]) Es ist daher verständlich, daß berechnet wurde, wieviel hundert Jahre auch bei ständiger Anwendung arsenhaltiger Pflanzenschutzmittel erst eine Arsenanreicherung im Boden ergeben würden, die das Wachstum beeinflußt. Trotzdem ist bei Anwendung der Arsenmittel die Möglichkeit einer Bodenvergiftung stets im Auge zu behalten, sind doch Fälle bekannt, in denen bei nicht sachgemäßer und übermäßiger Anwendung von Arsenmitteln Wachstumsstörungen beobachtet wurden. Front muß aber gegen jede Richtung gemacht werden, die in wissenschaftlichen Zeitschriften, mehr noch in populären Zeitschriften und Tageszeitungen auf die „Unmengen von Kupfer, Arsen und Blei" hinweisen, die alljährlich in die Böden gebracht werden, in die Pflanzen und damit auch in die Lebensmittel gelangen und dann schwere gesundheitliche Störungen und Krankheiten (wie Leberkrebs) verursachen. Meist enden diese Arsenpsychosen verursachenden Alarmrufe mit der Empfehlung selbsthergestellter Geheimpräparate.

δ) Chemie der arsenhaltigen Pflanzenschutzmittel

Von den Arsenverbindungen kommen für die Schädlingsbekämpfung außer Arsentrioxyd vor allem die Natrium-, Kalzium-, Kupfer-, Bleisalze der arsenigen bzw. der Arsensäure in Betracht. Weniger wichtig waren bisher Eisen-, Zink-, Magnesium-, Mangan-, Barium- und Aluminiumarsensalze. In beschränktem Maße fanden Arsenwasserstoff und Arsensulfidverbindungen Verwendung. Eine Komplizierung der chemischen Zusammensetzung der Arsensalze ergibt sich infolge

[1]) Linstow, O., Die natürliche Anreicherung von Metallsalzen und anderen anorganischen Verbindungen in den Pflanzen. Verl. des Repertorium specierum navarium regni vegetabilis, Berlin-Dahlem, 1924, S. 65.

[2]) Albert, W. B., und Paden, W. B., Über Anreicherung des Bodens mit Arsen (ref. Reh). Anz. f. Schädlingskunde **7**, 1931, 93; Reeds, J. F., u. Sturgis, M. B., Giftigkeit von Arsenverbindungen bei Reis auf überschwemmten Böden. Journ. Amer. Soc. Agron. **28**, 1936, 432—436 (Chem. Zentralbl. 1936, II, 4040).

[3]) Prat, S. und Komarek, K., Sbornik Masarykory Akad. Prag **8**, 8, 1—16; Über Pflanzen mit besonders hohem Kupfergehalt kurze Mitt. in: Die Umschau Nr. 34 vom 23. 8. 1936.

[4]) Reckendorfer, P., Schädlingsbekämpfung und Bodenvergiftung. Fortschr. d. Landw. **7**, 1932, 437.

[5]) Scharrer, K. und Schropp, W., Über die Wirkung des Bleis auf das Pflanzenwachstum. Ztschr. f. Pflanzenernährung, Düngung und Bodenkunde **43**, 1936, 34—43; Picado, C., L'arsénic, engrais catalytique. Compt. Rend. Soc. biol. **87**, 1922, 1338.

[6]) Vaudecaveye, S. C., u. a., Unproductiveness of certain orchard soil as related to lead arsenate spray accumulations. Soil Science **42**, 1936, 203; Craffts, A. S., The toxicity of sodium arsenite and sodium chlorate in four Californian soils. Hilgardia **9**, 1935, 461.

[7]) Schätzlein, Chr., Schädlingsbekämpfung mit Arsensalzen und Pflanzenwuchs. Anz. f. Schädlingskunde. **1**, 1925, 25; Hengl, Reckendorfer und Beran, zit. S. 398.

[8]) Süßenguth, A., Aus den Grenzgebieten der Medizin. Pflanzenernährung und Volksgesundheit. Dtsch. med. Wochenschrift **51** vom 22. 12. 1933.

der dreibasischen Natur der Arsensäure durch die Möglichkeit der Bildung von Primär-, Sekundär- und Tertiärsalzen.

Ausgangsstoff zur Herstellung sämtlicher Arsenmittel ist Arsenik As_2O_3.

Arsenik, Arsentrioxyd As_2O_3, das Anhydrid der arsenigen Säure, stellt nach dem Schmelzprozeß zuerst eine glasartige, später eine porzellanartige trübe Masse dar. Sublimierter Arsenik ist ein feines, unter dem Mikroskop charakteristische Oktaeder zeigendes Pulver. In Wasser von 15° ist es zu 1,7% löslich, reichlicher, wenn auch langsam in Alkali — unter Bildung der arsenigsauren Salze (Arsenite). Wichtigste Verwendung findet Arsenik als Köder (S. 385). Die technische Gewinnung des Arseniks geschieht durch Rösten schwefelhaltiger Arsenkiese in Flammenöfen und Auffangen des absublimierenden „Giftmehls" in 1000 m langen Kanälen („Giftfängen"). Durch Umsublimieren wird der rohe Arsenik gereinigt. Mit Laugen bereitet man daraus die Arsenite, durch Oxydation die Arsensäure und daraus die Arsenate.

Schweinfurtergrün, Pariser, Kaiser, Brixener, Englisch, Papageiengrün, in Deutschland unter verschiedenen Markennamen im Handel und vom Winzer auch als „Wurmgrün" bezeichnet, ist eine komplexe Doppelverbindung des Kupferazetats und Kupfermetaarsenits $Cu(CH_3CO_2)_2 \cdot 3\,Cu(AsO_2)_2$, nach A. Werner $\left[Cu\left(\begin{smallmatrix}AsO_2\\AsO_2\end{smallmatrix}Cu\right)_3\right](C_2H_3O_2)_2$.

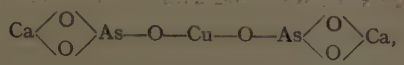
Seine Herstellung erfolgt, indem man in wäßrigen Suspensionen bzw. Lösungen Kupferazetat, Arsenik und Essig oder aus Kupfersulfat und Natrium- und Kalziumazetat bereitetes Kupferazetat und Arsenik heiß aufeinander einwirken läßt. Auch stellt man zunächst aus Kupfervitriol und arsenigsaurem Natrium arsenigsaures Kupfer her und behandelt dieses mit heißer Essigsäure. Der Bildungsprozeß des Grün ist ziemlich verwickelt. Meist fällt dabei zunächst Scheeles Grün oder Schwedisches Grün, ein Kupferarsenit von wechselnder Zusammensetzung, oft $CuHAsO_3$ aus, das sich bei Einwirkung von Essigsäure wieder löst und in Schweinfurtergrün übergeht. Sofern die Lösung des Kupferarsenits nicht vollständig ist, was wohl oft der Fall ist, bildet sich Schweinfurtergrün mit einem uneinheitlichen lockeren Kern.

Schweinfurtergrün stellt ein aus mikroskopisch kleinen, kugelförmigen Kristallagregaten bestehendes grünes Pulver vor, das in Wasser so gut wie unlöslich ist, aber durch Hydrolyse einem langsamen Zerfall in neutrales und basisches Kupferazetat sowie Arsenik unterliegt. Reines Schweinfurtergrün enthält 58,6% As_2O_3, 31,4% CuO, 10,0% $C_4H_6O_3$.

Für die Bewertung der Schweinfurterpräparate ist neben ihrer chemischen Zusammensetzung ihre physikalische Beschaffenheit, besonders ihr Feinheitsgrad maßgebend. Die Präparate dürfen nicht zu fein sein, da sie bei allzu großer Feinkörnigkeit zu leicht unter Bildung löslicher pflanzengefährlicher Arsenverbindungen hydrolisiert werden. Andererseits sollen sie feinkörnig genug sein, um hinreichende Schwebefähigkeit in Brühen zu besitzen. Der Grad der Zersetzbarkeit der Präparate ist indessen nicht allein von ihrem Feinheitsgrad, sondern zum Teil auch von der Art ihrer Behandlung nach der eigentlichen Herstellung abhängig. Gemahlene Präparate sind besonders pflanzengefährlich, weil durch die Mahlung der nicht ganz einheitliche, mit Wasser leichter zersetzliche Kern der Teilchen freigelegt wird. Nach den Vorschriften des Deutschen Pflanzenschutzdienstes soll der Feinheitsgrad des Schweinfurtergrüns nicht unter 25° Chancel fallen, im übrigen aber niedrig gehalten sein. Wasserlösliche Arsenite sollen gemäß einer besonderen Methode (S. 591) nicht mehr gefunden werden, als 3,5% As_2O_3 entsprechen (Hydrolysenwert). In wässeriger Aufschwemmung sollen mindestens 95,0% ein 6400-Maschensieb durchlaufen. In dem Siebrückstand dürfen größere Partikel und Verunreinigungen, die Verstopfungen der Spritzgeräte verursachen können, nicht vorhanden sein. Bei der Analyse des Schweinfurtergrüns sollen mindestens 55,0% As_2O_3, mindestens 30,0% CuO, mindestens 10,0% Essigsäure = 8,5% $C_4H_6O_3$ und höchstens 1,0% Wasser gefunden werden.[1])

[1]) Hilgendorff, G., Über die Normung des Schweinfurtergrüns für den Pflanzenschutz. Ztschr. f. angew. Chemie **43**, 1930, 648—650 und Nachrichtenbl. f. d. Dtsch. Pflanzenschutzdienst **10**, 1930, 28—29.

Kupferkalzium- und Kupferbariumarsenite etwa der Formel



also nicht lediglich Gemische einfacher Arsenite, sollen nach der Schering-Kahlbaum A. G. (D. R. P. 487561) im Gegensatz zu Schweinfurtergrün auch ohne Kalkzusatz von den Pflanzen vertragen werden.

Nach einem Patent der I. G. Farbenindustrie (D. R. P. 495139) sollen Arsenverbindungen aus o-Dioxybenzolen und As_2O_3 mit an das Hydroxyl gebundenem, dreiwertigem Arsen gute Fungizide geben.

Arsensulfide wie Realgar As_2S_2 und Auripigment As_2S_3 finden vereinzelt im Pflanzenschutz Anwendung. Die an sich ungiftigen Verbindungen gehen unter dem Einfluß der Atmosphärilien allmählich in Arsenit über; sie enthalten nicht selten von vornherein geringe Mengen Arsenit und sind deshalb als nicht vollständig harmlos anzusehen.

Di- und Tribleiarsenat ($PbHAsO_4$ und $Pb_3(AsO_4)_2$).

Für die Darstellung beider Salze dienen hauptsächlich Bleiazetat, Bleinitrat, Bleioxyd und Dinatriumorthoarsenat (Na_2HAsO_4). Nach Mc Donall und Smith[1]) entsteht bei Zugabe von Na_2HAsO_4 zu überschüssigem Bleinitrat oder auch durch Zugabe von Bleinitrat zu überschüssigem Na_2HAsO_4 bei Konzentrationen von 0,4 Mol. PbO bzw. As_2O_5 im Liter ein etwa $PbHAsO_4$ nahekommender Niederschlag, bei Zugabe von Bleiazetat zu überschüssigem Na_2HAsO_4 ein $Pb_3(AsO_4)_2$ entsprechender Niederschlag. Die bei der Reaktion entstehenden Salze müssen durch Auswaschen des Niederschlages entfernt werden. Über die Herstellung von Bleiarsenat siehe auch Streeter und Thatcher[2]). Nach einem Patent der Soc. des Produits Chim. de la Loire entsteht Dibleiarsenat aus einer siedenden alkalisch gehaltenen Suspension von $PbSO_4$ in Na_2HAsO_4-Lösung. Okada[3]) gewinnt Bleiarsenat aus PbO und As_2O_3 unter Oxydation mit HNO_3 als Katalysator.

Dibleiarsenat, sekundäres Bleiarsenat, ist ein weißes, talkartiges, sehr feines Pulver. Sein spezifisches Gewicht wechselt zwischen 5,79—6,05. Es ist unlöslich in Wasser, unterliegt aber bei dauernder Einwirkung des Wassers langsam der Hydrolyse unter Bildung basischen Salzes und freier Arsensäure (Mc Donall und Graham)[4]). Alkalichloride, auch die in natürlichen Wässern vorhandenen, führen in Chlorarsenate und freie Arsensäure über. Die Bleiarsenate des Handels enthalten hauptsächlich Dibleiarsenat neben wechselnden Mengen Tribleiarsenat (tertiärem Bleiarsenat); ihr Bleigehalt liegt daher höher, ihr As_2O_3-Gehalt niedriger als die für $PbHAsO_4$ berechneten Mengen. Zur Kennzeichnung der Basität des Bleiarsenats ist ein Wert in Gebrauch, der sich aus dem Verhältnis Prozent As_2O_5 : PbO ergibt und der für reines Dibleiarsenat 0,515, für neutrales Bleiarsenat 0,344 beträgt. Der Quotient 0,472 zeigt z. B. unter der wahrscheinlich nicht ganz zutreffenden Voraussetzung, daß der Überschuß von PbO in Bleiarsenaten lediglich auf Rechnung neutralen und nichtbasischen Salzes zu setzen ist, ein Gemisch von 75% Dibleiarsenat und 25% Tribleiarsenat an.

Die Handelspräparate enthalten oft geringe Mengen Netz- und Haftmittel wie Leim, Melasse, Sulfitablauge, die bereits während der Fällung des Arsenats zugegeben werden. Präparate mit Zusätzen sollen in Aufschwemmungen kleine einheitliche Teilchen, Präparate ohne Zusätze in Gruppen angeordnete, uneinheitliche, gröbere Teilchen zeigen. Bleiarsenat wird auch in Form von Pasten gehandelt, die mit Hilfe von Beistoffen so hergestellt sein müssen, daß sich in ihnen das Bleiarsenat beim Lagern nicht allzu fest absetzt. Nach amtlichen

---

[1]) Mc Donall, C. C., und Smith, C. M., (Die Arsenate des Bleis.) Journ. Am. Chem. Soc. **38** 1916, 2034, 2366; **39**, 1917, 937; Ref. Chem. Ztrbl. 1917, II 2, 593.

[2]) Streeter L. R., und Thatcher, R. W., (Herstellung von basischem Bleiarseniat bestimmter Zusammensetzung.) Ind. and Eng. Chem. **16**, 1924, 941—942; Ref. Chem. Ztrbl. 1924, II, 2577.

[3]) Okada, N., Verfahren zur Herstellung von Bleiarsenat. Jap. P. 101 694; Ref. Chem. Ztrbl. 1933, II, 3470.

[4]) Mc Donall, C. C., und Graham, J. J. T., (Die Zersetzung von Dibleiarsenat durch Wasser.) Journ. Am. Chem. Soc. **39**, 1917. 1912; Ref. Chem. Ztrbl. 1918, I 1, 331.

deutschen Bestimmungen sollen die Bleiarsenpräparate einen zwischen den Quotienten 0,481 und 0,447 liegenden Wert aufweisen, d. h. das in ihnen enthaltene Bleiarsenat kann zwischen 60—80% Dibleiarsenat und 20—40% Tribleiarsenat enthalten. Die Wasserlöslichkeit des Bleiarsenates soll 0,5% As_2O_5 bezogen auf Bleiarsenat nicht übersteigen. Der As_2O_5-Gehalt des zur Herstellung der Präparate benutzten Bleiarsenates soll mindestens 30% betragen, der Gehalt der fertigen Präparate kann je nach der Menge der beigegebenen Füllstoffe bis 25% As_2O_5 sinken. An Blei gebundenes Chlor dürfen die Bleiarsenate nur in geringer Menge aufweisen.

Bleiarsenpasten sollen mindestens 50% Bleiarsenat vorstehender Beschaffenheit enthalten. Nach amerikanischen Bestimmungen müssen Bleiarsenate mindestens 30% As_2O_5, mindestens 60% PbO, nicht mehr als 0,5% wasserlösliches As_2O_5 und nicht mehr als 0,1% wasserlösliches As_2O_3 enthalten. Englische Normen schreiben einen Mindestgehalt von 31% As_2O_5 und 63% PbO, einen Höchstgehalt von 0,5 wasserlöslichem As_2O_5 vor. Pulver, die Netzmittel enthalten, brauchen diese Vorschriften nicht zu erfüllen. Für solche Präparate muß der Hersteller aber die drei Kennzahlen angeben. Pasten dürfen nach amerikanischen Gesetzen höchstens 50% Wasser, mindestens 12,5% As_2O_5 und nicht mehr als 0,75% wasserlösliches As_2O_5 enthalten. Die holländischen Bedingungen verlangen außer den amerikanischen Werten Abwesenheit von Eisen, weniger als 8% Wasser, nicht über 0,5% „Säuregrad" und ein Schüttegewicht von höchstens 0,5. In England müssen die Pasten hauptsächlich aus Dibleiarsenat und Wasser bestehen, mindestens 14% As_2O_4 und mindestens 28,4% PbO enthalten. Ihre Azidität darf die festgelegte Grenze nicht überschreiten, der Gehalt an wasserlöslichem As_2O_5 nicht höher als 0,5% des Trockengehaltes sein. Handelsüblich sind Pasten mit 15% oder 20% As_2O_5.[1])

P. A. van der Meulen und E. R. van Leeuwen[2]) sowie Goodwin und Martin[3]) klärten die zwischen saurem Bleiarsenat und Kalkhydrat sich abspielenden, chemischen Vorgänge auf. Nach van der Meulen und van Leeuwen durchwandert das Bleiarsenat im Laufe der Reaktion sehr langsam verschiedene Stadien der Basizität. Die Endreaktion entspricht der Formel: $3PbHAsO_4 + 5Ca(OH)_2 = Ca_5(AsO_4)_3OH + 3Pb(OH)_2 + 3H_2O$. Das Kalziumarsenat schädigt so lange nicht, bis die Kohlensäure der Luft das letzte $Ca(OH)_2$ fortgenommen hat und die Bildung sauren Kalziumarsenates beginnen kann. Neuerdings empfiehlt Ginsburg[4]) statt Kalk in Bleiarsenatbrühen Eisenhydroxyd als brauchbares Haft- und Arsenschäden verhinderndes Mittel. Als Zusätze , die die Suspensions- und Haftfähigkeit der Bleiarsenatbrühen erhöhen und damit auch die Wirksamkeit des Mittels wesentlich steigern sollen sowie daneben auch zweifellos die unerwünschte Einwirkung der atmosphärischen Kohlensäure auf den Spritzbelag infolge Einschließung der Arsenatteilchen herabsetzen, werden außer den bereits erwähnten Beistoffen Leim, Melasse, Sulfitablauge vielfach auch Gelatine, Fischöl, Leinsamenöl, Mineralöl von etwa 65—75 Sek. Saybolt (1% und weniger) und Bleiseife genannt. Melasse soll die sonst fraßabschreckende Eigenschaft des Bleiarsenates zum Teil aufheben; Zucker ist in Rücksicht auf Bienen nicht empfehlenswert. Fraßabschreckende Wirkung soll auch der Bleiseife (Bleioleat) zukommen (van Leeuwen und van der Meulen).[5]) Zusätze von Seifen werden im allgemeinen wegen ihrer arsenlösenden Eigenschaften vermieden. Allerdings sollen Verbrennungen mit Bleiarsenatseifenbrühen nach Pinkney[6]) bei Verwendung von Seife aus reiner Ölsäure nicht zu befürchten sein, weil ölsaures Natrium 2—7mal weniger Arsen als stearinsaures Natrium löst. Newcomer

---

[1]) Normung von Schädlingsbekämpfungsmitteln in England. Pflanzenschutz u. Schädlingsbek. **1**, 1934, 147.

[2]) Van der Meulen, P. A., und van Leeuwen, E. R., (Eine Untersuchung von Bleiarsenat- und Kalkspritzmischungen.) Journ. Agr. Res. **35**, 1927, 313.

[3]) Goodwin, W. and Martin, H., Bordeaux mixture in combination with Arsenical sprays. Journ. Agr. Science **18**, 1928, 460.

[4]) Ginsburg, J. M., Studies of Arsenical injuries and correctives. New Jersey Stat. Bull. **468**, 1929, 16; Journ. econ. Ent. **24**, 1931, 695.

[5]) van Leeuwen, E. R., and van der Meulen, P. A., Coated Arsenate of Lead. Journ. Econ. Entom. **18**, 1925, 744.

[6]) Pinkney, R. M., Action of Soap upon Lead Arsenates. Journ. Agr. Res. **24**, 1923, 87.

und Yothers[1]) raten außer von Seife auch von Leim und Kleister als Haftmittel für Bleiarsenatbrühen ab.

Die Verwendbarkeit von Dibleiarsenat mit Schwefelkalkbrühe wird teilweise anerkannt, teilweise bestritten. Zweifellos treten in der Brühe unerwünschte chemische Reaktionen ein, die zur Bildung von Bleisulfid, freiem Schwefel, Kalziumarsenat, Kalziumthioarsenat, teilweise pflanzengefährlichen, wasserlöslichen Arsensalzen, führen und die nach amerikanischen Untersuchungen ziemlich weitgehend sind. Die Reaktionen treten allmählich ein und sind hauptsächlich erst nach 19—24 Stunden beendet. Dabei sollen nach F. C. Cook und N. E. Mc Indoo[2]) 5,2%, nach R. H. Robinson[3]) 12,9% der vorhandenen Arsenmenge in Lösung gehen. Damit stimmen auch Untersuchungen von R. E. Andrew und P. Garman[4]) überein. W. Goodwin und H. Martin[5]) halten die Reaktionen und ihren Einfluß auf die chemischen Eigenschaften der Stoffe für nicht so bedeutend. Nach diesen Autoren bewirkt vorwiegend der durch Hydrolyse der Kalziumsulfide entstehende Schwefelwasserstoff die Veränderungen, die namentlich unter Mitwirkung von Kohlensäure immerhin auch zu unerwünschten Mengen wasserlöslicher Arsensalze führen können. Diese Tatsachen haben indessen die vielseitige Verwendung der Mischbrühe nicht beeinträchtigen können. Man muß daraus schließen, daß die Brühe im allgemeinen keine beträchtliche Gefahr für Pflanzen bietet, und daß auch unter besonderen Verhältnissen, so bei feuchtwarmer Witterung und empfindlichen Pflanzenarten ernstere Schädigungen selten sind. Die Frage nach der Verminderung des insektiziden und fungiziden Wertes der Schwefelkalkbrühe in Verbindung mit Bleiarsenat infolge der genannten Reaktionen wird verschieden beantwortet; nach Goodwin und Martin ist sie gering, nach anderen beträchtlich (R. L. Miller).[6]) Gesteigerte fungizide Eigenschaften sollen der Brühe nach W. Goodwin, H. Martin und E. S. Salmon[7]) infolge Bildung von Kalziumthioarsenaten zukommen. Zur Vermeidung der unerwünschten chemischen Umsetzung wird empfohlen, der Brühe Kaseinkalk oder abgerahmte Milch mit Kalkhydrat oder Kalkhydrat zuzugeben (R. W. Thatcher und L. R. Streeter).[8]) Der Kalk soll praktisch frei von kohlensaurem Kalk sein, da dieser, sobald er sich unter Mitwirkung der Kohlensäure löst, das Inlösunggehen von Arsensalz begünstigt. Nach W. Goodwin und H. Martin[9]) soll Kasein die Bildung löslicher Arsensalze fördern. Die Verwendung von neutralem Bleiarsenat in Mischung mit Schwefelkalkbrühe gibt zwar größere Sicherheit, ist aber im Hinblick auf seine geringe insektizide Wirksamkeit im allgemeinen nicht ratsam.

Dibleiarsenat läßt sich ferner mit Kupferkalk- und Nikotinbrühen verwenden. Auch Nikotinsulfat soll mit Bleiarsenat in Brühen verträglich sein und in Bleiarsenat-Schwefelkalkbrühen sogar das Inlösunggehen von Arsensalz verhindern können (R. E. Andrew und P. Garman).[10])

[1]) Newcomer E. J., and Yothers, M. A., Experiments wirth Insecticides for Codling-moth Control. U. S. Dept. Agr. Techn. Bull. **281**, 1932, 29.

[2]) Cook, F. C., and Mc Indoo, N. E., Chemical, physical, and insecticidal properties of Arsenicals. U. S. Dept. Agr. Bull. **1147**, 1923.

[3]) Robinson, R. H., The Beneficial Action of Lime in Lime sulfur and Lead Arsenate Combination Spray. Journ. Econ. Entom. **12**, 1919, 429.

[4]) Andrew, R. E., and Garman, P., A Chemical Investigation of some Standard spray Mixtures. Connect. Agr. Exp. Stat. 278, 1926.

[5]) Goodwin, W., and Martin, H., An Investigation of the Chemical Changes taking place in the Mixed-Lime sulphur-Lead arsenate Spray. Journ. Agr. Science **15**, 1925, 307.

[6]) Miller, R. L., Manganese Arsenate as a Control for the Codling moth. Journ. Econ. Entom. **22**, 1929, 340.

[7]) Goodwin, W., Martin, H., und Salmon, E. S., Die fungiziden Eigenschaften gewisser Spritzmittel. Journ. Agr. Science **19**, 1929, 405; Ref. Chem. Ztrbl. 1929, IV, 2094.

[8]) Thatcher. R. W., and Streeter, L. R., Chemical Studies of the combined Lead Arsenate and Lime-sulfur Spray. New York Agr. Exp. Stat. 521, 1924; Robinson, R. H., The Beneficial Action of Lime in Lime sulfur and Lead Arsenate Combination Spray. Journ. Econ. Entom. **12**, 1919, 433.

[9]) Goodwin, W., and Martin, H., The Chemical Effect of the Addition of a "Spreader" to the Mixed Lime sulphur-Lead arsenate Spray. Journ. Agr. Sci. **15**, 1925, 477.

[10]) Andrew, R. E., and Garman, P., A Chemical Investigation of some Standard Spray Mixtures. Connecticut Agr. Exp. Stat. 278, 1926.

Immerhin ist mit der sauren Komponente im Nikotinsulfat ein arsenlösender Stoff in Mischbrühen mehr zugegen, der bei Verwendung von freiem Nikotin fehlt. In Mineralöl-Bleiarsenatbrühen geht nach R. H. Robinson[1]) viel Arsen in Lösung. Dies läßt sich durch Zugabe von $Ca(OH)_2$ verhindern. Mit Kryolith, Na-, K-, Ca-, Ba-Silikofluoriden ist Bleiarsenat (im Gegensatz zu Ca-, Mg-, Al-, Mn-Arsenaten) ohne Lösung wesentlicher Arsenmengen mischbar in Verdünnungen mit Wasser zu verwenden (R. H. Carter).[2])

Als bleiarsenathaltige Stäubemittel kommen Mischungen mit Schwefel, ohne oder mit Nikotin, mit Gips, mit Kalkhydrat und mit wasserarmem Kupfersulfat in Frage.

Zur Erhöhung der Haftfähigkeit für Bleiarsenatstäubemittel wird Überziehen des Bleiarsenats mit 2% kolloidalem Eisenoxyd empfohlen. 20% mechanisch beigemengtes Eisenoxyd hatte nicht den gleichen Erfolg (J. M. Ginsburg).[3]) Mischungen von Bleiarsenat mit „Dry mix Sulphur Lime" werden für pflanzengefährlich gehalten. Mischungen von Bleiarsen und Kalkhydrat sollen wenig Haftvermögen besitzen (D. F. Barnes und S. F. Potts).[4]) In Bleiarsenat-Schwefelkalkpräparaten kommt es beim Lagern zur Bildung von CaS und weiter von PbS und pflanzengefährlichem $CaHAsO_4$. Die Reaktion ist mit einer Dunkelfärbung der Mischungen, nicht aber mit einer Abnahme der insektiziden Wirkung verbunden (H. S. Swingle).[5])

Kalziumarsenate. Der dreibasischen Natur der Arsensäure (H_3AsO_4) entsprechend sind drei Salze $CaH_4(AsO_4)_2 \cdot H_2O$, $CaHAsO_4 \cdot H_2O$ und das Neutralsalz $Ca_3(AsO_4)_2 \cdot 3\,H_2O$ bekannt. Daneben gibt es alkalische Salze wie $Ca_5(AsO_4)_3OH$ und $6\,CaO \cdot As_2O_5 \cdot 6\,H_2O$. Den Handelspräparaten liegt mit gewissen Einschränkungen das Neutralsalz zugrunde. Seine Darstellung erfolgt auf verschiedenem Wege.

Nach J. K. Haywood[6]) werden 20,4 kg Kalziumoxyd oder 22,4 kg hochgrädiger Kalk mit 81 l Wasser zu vollkommen einheitlicher feiner Kalkmilch gelöscht und nach Zugabe von weiteren 162 l heißem Wasser 205 l einer 20,4 kg As_2O_5 enthaltenden Arsensäurelösung so schnell wie möglich unter lebhaftem Umrühren hinzugefügt. Die Flüssigkeit muß mit Phenolphthalein alkalisch reagieren. Der Niederschlag wird so trocken wie möglich von der Mutterlauge getrennt und nach weiterer Waschung schwach getrocknet. J. H. Reedy und I. L. Haag[7]) empfehlen für diese Herstellungsweise Vornahme der Fällung bei höherer Temperatur und Vermeidung des Rührens während der Abkühlung des Ansatzes, außerdem Verwendung möglichst reinen Materials, weil der für die Pflanzen gefährliche Zerfall des Kalziumarsenats durch katalytische Wirkung von Verunreinigungen stark beschleunigt wird. R. H. Robinson[8]) hält folgendes Herstellungsverfahren gemäß der Gleichung

$$3\,CaCl_2 + 2\,Na_3AsO_4 = Ca_3(AsO_4)_2 + 6\,NaCl$$

für das geeignetste. Man bereitet Natriumhydroarsenat- (Na_2HAsO_4-) und Kalziumchloridlösungen, gibt zur ersten Natronlauge zwecks vollständiger Überführung des sauren Salzes

---

[1]) Robinson, R. H., Water-soluble Arsenic in Oil Emulsion—Lead Arsenate Combination Sprays. Journ. econ. Entom. **25**, 1932, 995.

[2]) Carter, R. H., Compatibilities of Insecticides. I. Fluosilicates and Cryolite with Arsenates. Journ. econ. Entom. **22**, 1929, 814.

[3]) Ginsburg, J. M., Investigations of Dusts, Spreaders, Stickers and Diluents for Spraying and dusting Mixtures. New Jersey Stat. Rpt., 1926—1927, 127.

[4]) Barnes, D. F., and Potts, S. F., Adherence of some insecticidal Dust Materials to growing and mature Foliage. Journ. Econ. Entom. **22**, 1929, 957.

[5]) Swingle, H. S., Chemical Changes in Dusting Mixtures of Sulphur, Lead Arsenate and Lime during Storage. Journ. Agr. Res. **36**, 1928, 183.

[6]) Haywood, J. K., A Method for Preparing a Commercial grade of Calcium Arsenate. U. S. Dept. Agr. Bull. **750**, 1918, 10.

[7]) Reedy, J. H., und Haag, I. L., (Die Darstellung der Unbeständigkeit von Trikalziumarsenat.) Ind. and Engin. Chem. **13**, 1921, 1038; Ref. Chem. Ztrbl. 1922, II, 691.

[8]) Robinson, R. H., The Calcium Arsenates. Journ. agric. Res. **13**, 1918, 284.

in neutrales Natriumarsenat und zur zweiten Lösung Natronlauge bis zur schwach alkalischen Reaktion, so daß noch kein Kalkhydrat ausfällt. Nach Filtration gießt man die Chloridlösung zur Arsensalzlösung. Es entsteht ein schwerer, aber voluminöser Niederschlag, der abzentrifugiert, zunächst mit kaltem, dann mit heißem Wasser chloridfrei gewaschen und sodann bei 100° getrocknet wird. Das gewonnene Salz soll der Formel $Ca_3(AsO_4)_2 \cdot 2H_2O$ und nach dem Trocknen bei 175° der Formel Ca_3AsO_4 entsprechen. Nach W. Goodwin und H. Martin[1]) sind die bei dem Robinsonschen Verfahren entstehenden Salze uneinheitlich und vorwiegend basischer Natur. G. Fester und F. Bertuzzi[2]) stellen Ca-Arsenate aus Arsenik und Hypochlorit her, trennen aber Oxydation und Fällung in zwei Arbeitsgänge, wodurch sich leichter Ca-Arsenate bestimmter Zusammensetzung erhalten lassen. Man kann Kalziumarsenat auch durch Behandeln von $CaCO_3$ und As_2O_3 in berechneten Mengen mit überschüssiger Salpetersäure und Glühen der Reaktionsmasse oder noch einfacher durch Glühen von Kalk und Arsenik herstellen. Diese sogenannten Ofenkalke sind gegen chemische Einflüsse besonders widerstandsfähig, ein Umstand, der bei diesen Präparaten die Gefahr der Blattbeschädigungen aber damit auch den Grad der insektiziden Wirksamkeit stark herabsetzt.

Reines neutrales Kalziumarsenat stellt ein weißes, lockeres Pulver vor vom spez. Gew. 3,31 und der Löslichkeit von 0,013% in Wasser (Robinson). Es enthält wasserfrei 57,8% As_2O und 42,2% CaO.

Die Herstellung des Kalziumarsenats erfolgt in den einzelnen Betrieben recht verschieden und verbürgt durchaus nicht immer die Gewinnung lediglich neutralen Salzes. Mehr oder weniger basische, saure Salze, Kalziumoxyd, Kalziumkarbonat, auch Magnesiumsalze werden stets zugegen sein. Anscheinend bemüht man sich im Hinblick auf die pflanzengefährlichen Eigenschaften saurer Arsensalze, dem Kalziumarsenat schon bei der Herstellung von vornherein einen mehr basischen Charakter zu geben. Allerdings ist diese Regel keineswegs allgemein anerkannt. Nach welcher gegensätzlichen Richtung man zuweilen arbeitet, geht aus einem ausländischen Patent hervor, nach dem ein besonders wirksames Kalziumarsenat dadurch hergestellt werden kann, daß neutrales Kalziumarsenat mit Schwefelsäure bis zur Entbindung der Arsensäure versetzt und darauf wieder bei niedriger Temperatur mit Kalk vermischt wird. Ein solches Präparat stellt offenbar ein Gemisch von Mono-, Di- und Trikalziumarsenat mit Gips und Kalk vor.

Kalziumarsenat neigt leichter als Bleiarsenat, namentlich unter Mitwirkung höherer Temperatur und großer Feuchtigkeit, unter dem Einfluß atmosphärischer Kohlensäure nach der Gleichung

$$Ca_3(AsO_4)_2 + CO_2 + H_2O = 2CaHAsO_4 + CaCO_3$$

zur Bildung pflanzengefährlicher Verbindungen. Der Grund für die schädliche Wirkung des entstehenden sauren Salzes liegt in seiner größeren Wasserlöslichkeit, die 0,311% As_2O_5 im Gegensatz zu 0,013% beim Neutralsalz beträgt. Die Veränderung des Neutralsalzes tritt erst ein, wenn der dem Mittel gewöhnlich beigegebene Kalk vollständig in Karbonat übergeführt worden ist. Wie weit sich besonders lösliches saures Kalziumkarbonat an den unerwünschten chemischen Umsetzungen möglicherweise unter Bildung des noch löslicheren primären Arsensalzes $CaH_4(AsO_4)_2$ beteiligen kann, blieb bisher noch ungeklärt.

Die als Stäubemittel angewandten Kalziumarsenatpräparate enthalten neben 15—35% $Ca_3(AsO_4)_2$ Streckmittel verschiedenster Art, z. B. Kalk, Talkum, Bolus, Schlemmkreide, Porzellanerde. Teilweise handelt es sich lediglich um Mischungen, teilweise um Präparate, bei denen nach besonderen Verfahren das Arsenat auf Trägerstoffe fest niedergeschlagen ist, so daß eine Entmischung der Bestandteile nicht möglich ist (Unentmischbarkeit S. 569). Darüber hinaus unterliegen die Präparate meistens zu ihrer weiteren Vervollkommnung noch besonderen von den Firmen geheim gehaltenen Behandlungen mit weiteren Stoffen verschiedenster Art. Arsenstäubemittel sollen ausreichende Verstäubbarkeit, Haftfähigkeit, Regenbeständigkeit, Windbeständigkeit und Unentmischbarkeit aufweisen. Über die Grenzen dieser Begriffe vergleiche das Kapitel „Die physikalischen Eigenschaften der Pflanzenschutzmittel", S. 563.

---

[1]) Goodwin, W., and Martin, H., The Lime sulphur-Calcium arsenate Spray. Journ. Agric. Sci. **16**, 1926, 596.

[2]) Fester, G., und Bertuzzi, F., Kalziumarsenat. Angew. Chem. **46**, 1933, 477.

Verschiedene Handelspräparate des Kalziumarsenats zum Stäuben, teilweise mit Kupfergehalt zur gleichzeitigen Bekämpfung pilzlicher Krankheiten, sind im Merkblatt 8/9 der Biologischen Reichsanstalt aufgezählt.

In USA. bereitet man sich in der landwirtschaftlichen Praxis Arsenstäubemittel vielfach selbst und bedient sich dabei wie auch für Spritzflüssigkeiten des sogenannten 40%-Kalziumarsenats mit folgenden Eigenschaften: weißes Pulver, frei von klumpigen und kiesigen Bestandteilen, Gehalt an Arsen nicht unter 40% As_2O_5, Gehalt an wasserlöslichen Arsenverbindungen nicht über 0,75% As_2O_5, Gehalt an in Salzsäure unlöslichen Bestandteilen weniger als 1%, Gehalt an Wasser höchstens 1%, Density 80—100 cbc inch je pound (0,28—0,35 Schüttegewicht). Ähnliche, lediglich für Spritzbrühen dienende Präparate sind auch in Deutschland im Handel und finden sich im Merkblatt 89 der B. R. A. Obige USA.-Vorschriften gewährleisten noch keineswegs genügende Gleichmäßigkeit der Handelspräparate. Von der Festlegung ähnlicher Bedingungen hat man in Deutschland bisher abgesehen, weil die Ansichten der Firmen über Herstellung und Beschaffenheit eines brauchbaren Kalziumarsenats zu weit auseinandergehen.

In USA. benutzt man zum Stäuben Mischungen von Kalziumarsenat mit Kalkhydrat 1 : 1 bis 1 : 9, z. B. 1 : 8,5 lbs je acre, gegen Kartoffelkäfer (R. A. Cooley)[1]; mit Gips 1 : 15; mit Talk 1 : 2 und 1 : 4; mit Schwefel 1 : 1 und 1 : 2; mit Kalziumsilikofluorid 1 : 2 und 1 : 4; ferner dreiteilige Mischungen mit den genannten Stoffen sowie mit entwässertem Kupfersulfat, Nikotinsulfat u. a. Mischungen mit Talk sollen besseres Haftvermögen zeigen als solche mit Kalkhydrat. Von Fluorverbindungen ist nach R. H. Carter[2]) nur Kryolith einwandfrei zur Mischung mit Kalziumarsenat geeignet, nicht dagegen die Silikofluoride.

Spritzbrühen mit 40% Kalziumarsenat benutzt man in USA., 0,16—0,8proz. mit und ohne Haftmittel (Fischöl etwa 0,5% in Brühen, Kalziumkaseinat). 0,4proz. Suspensionen werden gegen den Koloradokäfer empfohlen[3]). Größere Bedeutung haben die Präparate für Spritzflüssigkeiten als Zugabestoffe zur Kupferkalk- und Schwefelkalkbrühe gewonnen. Zur Vermeidung von Blattbeschädigungen mit der letzten Mischbrühe wird Zugabe von Kalkhydrat zu dieser (2—3fache Menge des Arsenates) (R. H. Robinson, W. J. Morse, G. E. Sanders und A. Kelsall)[4]) oder Aluminiumsulfat (A. I. Bourne)[5]) empfohlen. Nach Robinson sowie Divers und Shimidzu[6]) ist die Reaktion zwischen Kalkhydrat und Kalziumpolysulfid bzw. Schwefel in der Kälte gering, nach W. Goodwin und H. Martin[7]) nur dann unwesentlich, wenn der Kalk bald in Karbonat übergeht; sonst wird die normale Bildung des freien Schwefels merklich durch Entstehung von Kalziumthiosulfat beeinträchtigt, während Kalziumarsenat an diesen Umsetzungen nicht teilnimmt. Die beobachtete gesteigerte fungizide Wirkung der Schwefelkalkbrühe bei Gegenwart von Bleiarsenat (Loewel)[8]) ist nach W. Goodwin, H. Martin und E. S. Salmon[9]) auf Kalziumthioarsenat zurückzuführen. Bei Mischungen von Kalziumarsenat mit Nikotinsulfat und auch wohl mit Tabakextrakt in Brühen

---

[1]) Cooley, R. A., Montana Insect Pests for 1925 and 1926, being the Twenty-first Report of the State Entomologist of Montana. Montana Stat. Rpt. 1927, 90.

[2]) Carter, R. H., Compatibilities of Insecticides, I. Fluosilicates and Cryolite with Arsenates. Journ. Econ. Entom. **22**, 1929, 814.

[3]) Minnesota Stat. Crookston Subst. Rpt. 1926, 39.

[4]) Robinson, R. H., The Calcium Arsenates. Journ. Agric. Res. **13**, 1918, 281; Morse, W. J., Apple Spraying Experiments in 1916 and 1917. Maine Stat. Bull. **271**, 1918, 101; Sanders, G. E. and Kelsall, A., Cheaper Arsenicals and their Use. Journ. Econ. Entom. **15**, 1922, 71.

[5]) Bourne, A. I., Report of the Departement of entomo-Investigation of Materials which Promise Value in Insect Control. Massachusetts Stat. Bull. **271**, 1931, 254.

[6]) Divers, and Chimidzu, Journ. Chem. Soc. Trans. **45**, 1884, 288.

[7]) Goodwin, W., and Martin, H., The Chemical Effect of the Addition of a "Spreader" to the Mixed Lime sulphur-Lead arsenate spray und The Lime sulphur-Calcium arsenate spray. Journ. Agric. Sci. **15**, 1925, 476 und **16**, 1926, 596.

[8]) Loewel, E. L., Obst- und Gemüsebau **78**, 1932, 175.

[9]) Goodwin, W., Martin, H., and Salmon, E. S., (Die fungiziden Eigenschaften gewisser Spritzmittel.) Journ. Agr. Sci. **19**, 1929, 405; Ref. Chem. Ztrbl. 1929, IV, 2094.

muß Kalk zugegen sein (nicht bei freiem Nikotin), da sonst Bildung saurer Salze und Gips erfolgt (F. C. Cook und N. E. Mc Indoo).[1]) Kombinationen des Kalziumarsenats mit Mineralölemulsionen und Seife werden für pflanzengefährlich gehalten. Als Köder dient Kalziumarsenat verschiedentlich mit anderen Stoffen gemischt, z. B. mit Kleie 1 : 16 angefeuchtet gegen Nacktschnecken.

Kalziumthioarsenate, Kalziumsulfarsenate, $Ca_3(AsS_4)_2 \cdot 2OH_2O$ entsteht beim Verdampfen einer Lösung von 1 Mol. As_2S_3 in 5 Mol. $Ca(SH)_2$. Aus der sirupdicken Flüssigkeit kristallisiert das Salz aus. $Ca_5As_4S_{15} \cdot 12H_2O$ erhält man durch Verdampfen einer mit As_2S_5 gesättigten Lösung von $Ca(SH)_2$ im Vakuum. W. Goodwin, H. Martin und E. S. Salmon[2]) bereiteten ein Gemisch von Ca-Thioarsenaten, zum Teil aus $CaHAsO_2S$ bestehend, durch Behandeln einer Dikalziumarsenatsuspension mit H_2S und darauffolgendes Erhitzen unter Druck. Das Filtrat wurde verwendet. Ca-Thioarsenate sind in Wasser löslicher als Dikalziumarsenat.

Die beschriebene Lösung war noch in einer Stärke entsprechend 0,006% As_2O_5 fungizid wirksam gegen *Sphaeroteca Humuli* und übertraf darin Lösungen von Dikalziumarsenat mit 0,006% As_2O_5-Gehalt.

Magnesiumarsenat hat in letzter Zeit in USA. wegen seiner Unschädlichkeit für Pflanzen als Ersatz für Bleiarsenat als Spritzmittel oder, mit Kalkhydrat gemischt, als Stäubemittel Bedeutung erlangt. Nach dem Committee of Econ. Ent.[3]) soll es nur halb so giftig sein wie Bleiarsenat. Das Mittel scheint in letzter Zeit zur Erreichung größerer Sicherheit für Pflanzen vervollkommnet zu sein. Die Herstellung erfolgt durch Behandlung von Magnesiumhydroxyd oder einem Magnesiumsalz mit einer Lösung von Arsensäure oder Natriumarsenat. Nach einem in USA. patentierten Verfahren wird das Reaktionsprodukt zur Erzielung einer schwer wasserlöslichen Verbindung im Autoklaven auf 165—175° verschiedene Stunden lang erhitzt, darauf filtriert und getrocknet. Nach F. E. Dearborn[4]) hatten zwei Handelspräparate das Schüttegewicht 145 und 113 cbc inch per pound und 32,6 bzw. 41,0% As_2O_5, 47,9 bzw. 44,2% MgO. Es soll sich um basische Salze handeln, die sich der Formel $Mg_3(AsO_4)_2 \cdot MgO + H_2O$ nähern.

Arsenate und Arsenite des Bariums, Zinks, Aluminiums, Eisens, Kupfers (außer Schweinfurtergrün) sind zuweilen im Pflanzenschutz mit Erfolg benutzt worden, haben aber bisher aus verschiedenen Gründen, meistens wegen zu erheblicher Ätzwirkung auf Pflanzen keine Verbreitung gefunden.[5])

Komplexe Eisenarsenate, $Fe_2[Fe(AsO_4)_3]$, farblose Verbindungen, sollen nach Schering-Kahlbaum (D. R. P. 577739) vor den gewöhnlichen gefärbten Salzen wesentliche insektizide Vorzüge besitzen.

Manganarsenate, aus Braunstein und Arsenik erhältlich:

$$2MnO_2 + As_2O_3 + H_2O = 2MnHAsO_4,$$

dann nachträglich durch teilweisen Umsatz mit Karbonaten des Mn, Ca oder Mg in Produkte geringerer Azidität und Wasserlöslichkeit übergeführt, sind weiß bis rosa gefärbt, werden aber durch teilweise Entbindung von MnO_2 vermittels Kalkzusatzes braun. Weitere Einzelheiten über Herstellung, Eigenschaften und Zusammensetzung gibt F. E. Dearborn[6]). Es erwies sich im allgemeinen dem Bleiarsenat unterlegen, soll sich aber besonders zum Mischen

---

[1]) Cook, F. C., and Mc Indoo, N. E., Chemical, Physical and Insecticidal Properties of Arsenicals. U. S. Dept. Bull. **1147**, 1923.

[2]) Goodwin, W., Martin, H. and Salmon, E. S., (Die fungiziden Eigenschaften gewisser Spritzmittel.) Journ. Agric. Science **19**, 1929, 405; Ref. Chem. Ztrbl. 1929, IV, 2094.

[3]) Journ. Econ. Entom. **21**, 1928, 36.

[4]) Dearborn, F. E., Physical and chemical properties of commercial arsenical Insecticides, II. Magnesium Arsenate. Journ. Econ. Entom. **23**, 1930, 758.

[5]) Vgl. z. B. Luther, E. E., Better Fruit **5**, 1911, Nr. 8, 65; Cooley, R. A., ebenda **15**, 1920, No. 5, 9; Rep. Oregon agr. Exp. Stat. 1913—1914, 137; Schoene, W. J., Tech. Bull. New York State agr. Exp. Stat. **28**, 1913; Wilson, Wisconsin Agr. Exp. Stat. Bull. **303**, 1919.

[6]) Dearborn, F. E., Physical and chemical properties of commercial arsenical Insecticides, I. Manganese Arsenate. Journ. Econ. Entom. **23**, 1930, 630.

mit Schwefelkalkbrühe eignen und in diesem Falle Bleiarsenat übertreffen (R. L. Miller).[1]) Manganarsenat setzt sich nach Young[2]) in Schwefelkalkbrühe nicht zu löslichen Arsenverbindungen um.

4. Schwefel und Sulfide (einschließlich CS_2)

Schwefel und seine Verbindungen werden seit langem im Pflanzenschutz verwendet. Klages[3]) schätzt den jährlichen Verbrauch in Deutschland auf 5000—6000 t, Vogt[4]) auf 9000 t, Schmitt[5]) auf 3700 t, Trappmann[6]) auf 5000 t. Nach Krieg[7]) beträgt der Verbrauch in USA. an Schwefel und schwefelhaltigen Mitteln 33325 t.

Die weitaus größten Lager an freiem Schwefel finden sich in Louisiana in USA., wo die Gewinnung durch rationelle Fördermethoden (Fraschsche Schwefelpumpe, Einblasen von überhitztem Wasserdampf in heißer Druckluft in die Lager) sehr gesteigert wurde. In Europa besitzt Sizilien die bedeutendsten Lagerstätten. In Deutschland werden in erheblichen Mengen Schwefel aus sulfidischen Erzen, Gips, Steinkohle und Abfallstoffen der Technik gewonnen.

Schwefel kommt in einer Anzahl allotroper Modifikationen vor. Der raffinierte, durch Umschmelzen oder durch Destillation aus Rohschwefel erhaltene, in Stangen oder Broten im Handel erscheinende Schwefel stellt kleine, in Schwefelkohlenstoff lösliche, rhombische Kristalle vor, die sich aus dem anfangs entstehenden monoklinen Schwefel kurze Zeit nach dem Reinigungsprozeß unter Wärmeentwicklung bilden. Die durch Sublimation gewonnenen Schwefelblumen enthalten neben rhombischem Schwefel verschiedene Modifikationen des amorphen und in Schwefelkohlenstoff unlöslichen Schwefels (bis zu 30% und mehr), sowie geringe Mengen verschiedener Schwefelverbindungen. Der in Schwefelkohlenstoff unlösliche Schwefel geht bei sehr langer Aufbewahrung in den rhombischen Schwefel über.

Schwefel wird in Form von Stäubepulvern, wäßrigen Suspensionen, kolloidalen Lösungen, ferner als wirksames Endprodukt bei dem Zerfall bestimmter, sich unter Abscheidung von Schwefel zersetzender, in Schwefelkalk-, Baryum-, Alkali- und Ammoniumpolysulfidbrühen vorhandener Verbindungen benutzt.

Gemahlener Schwefel ist sublimiertem Schwefel zum Verstäuben vorzuziehen, weil er aus scharfkantigen, auf Pflanzen gut haftenden, nur Spuren von Schwefeldioxyd und Schwefelsäure enthaltenden Kristallsplittern besteht, während sublimierter Schwefel sich aus abgerundeten, von den Blättern leicht herabrollenden Teilchen zusammensetzt, die überdies mitunter erhebliche, für Pflanzenteile gefährliche Mengen Schwefeldioxyd und Schwefelsäure enthalten sollen. Bei der Herstellung des Schwefelpulvers verfährt man besonders sorgfältig. Das in Schächten herabfallende Mahlgut wird durch entgegengeführte sauerstoffarme Luft oder kohlensäurehaltige Abgase, die die gröberen Körnchen nicht

---

[1]) Miller, R. L., Manganese Arsenate as a Control for the Codling Moth. Journ. Econ. Entom. **22**, 1929, 340.

[2]) Young, Ohio Stat. Bull. **448**, 1933, 22.

[3]) Klages, A., Bekämpfung von Schädlingen der Kulturgewächse durch chemische Mittel, Bekämpfungstechnik. Angew. Chem. **45**, 1932, 368.

[4]) Vogt, E., Die chemischen Pflanzenschutzmittel. Samml. Göschen, Nr. 923, 1926, S. 63.

[5]) Schmitt, N., Die weltwirtschaftliche Stellung des Schwefels, insbesondere als Pflanzenschutzmittel. Wein u. Rebe **13**, 1932, 341—347.

[6]) Trappmann, W., Schädlingsbekämpfung. Verl. Hirzel, Leipzig 1927, S. 278.

[7]) Krieg, H., Der Verbrauch von Pflanzenschutzmitteln in den USA. Anz. f. Schädlingskunde **12**, 1936, 23.

mitnehmen, und weiter vermittels Hindurchblasen (Ventilieren) durch feine Haar- und Seidensiebe von allen weniger feinen Teilchen getrennt. Je feiner die Körnung, um so wirksamer und sparsamer ist das Pulver infolge vollkommener Haftfähigkeit und gleichmäßigerer Verstäubbarkeit. Die feinste Handelssorte heißt Ventilato, weniger feine Handelssorten führen die Bezeichnung Raffinato und Floristella. Ventilatoschwefel wird aus Italien und Amerika eingeführt, neuerdings aber auch in Deutschland hergestellt.

Als Ausdruck für den Feinheitsgrad der Schwefelpulver dienen in Handelskreisen die Chancelgrade (siehe Analyse). Nach den Beschlüssen des Schweizer Vereins analytischer Chemiker[1]) soll sublimierter Schwefel mindestens 40°, gemahlener 60° und geblasener 70° Ch. aufweisen und Schwefel mit mehr als 0,2% mineralischen Beimengungen als unrein gelten. In Deutschland wird verlangt, daß ventilierter Schwefel mindestens 70° Ch. hat.

Längeres Lagern des Schwefels kann seine Chancelgrade beträchtlich vermindern, auch Verunreinigungen beeinflussen diese. Nach Vinassa[2]) werden die Chancelgrade durch 2% Tannin oder Kalziumkarbonat um 7—8% gehoben, durch 2% Seife um 40°, durch Bitumen in Mengen von 0,4% um 46° gesenkt.

Gemahlener Schwefel zeigt im Mikroskop splittrige, eckige, im polarisierten Licht undurchsichtige Teilchen, sublimierter Schwefel abgerundete, glatte, zum Teil reihenweise aneinandergeschmolzene, auch schlauch- und blasenförmige, im polarisierten Licht durchscheinende Teilchen.

Die Wirkungsweise des Stäubeschwefels hat man durch verschiedene Theorien zu erklären versucht.

Ausgehend von der Tatsache, daß Reben, die mit Straßenstaub bedeckt sind, von Mehltau frei bleiben, nimmt die erste Theorie einen mechanischen Schutz des Blattes gegen Pilzbefall an. Die von Lüstner[3]) mit Straßenstaub, Schieferstaub, Kaolin, Gips und anderen Stoffen durchgeführten Versuche haben ergeben, daß diese nur so lange einen Schutz bieten, solange sie in dichtem Belag die Blätter überziehen, während bei Schwefel die Wirkung auch eintritt, wenn der Belag nicht lückenlos ist. Außerdem läßt sich nach dieser Theorie die Steigerung der Wirkung von Schwefel bei Wärme nicht erklären.

Die zweite Theorie nimmt eine Brennglaswirkung der Schwefelteilchen an.[4]) Diese Theorie hatte vielleicht noch einige Berechtigung, solange Schwefelblume verwendet wurde, die noch viele kugelige durchscheinende Teilchen enthält. Heute wird aber meistens ventilierter Schwefel verstäubt, der meist aus unregelmäßig geformten Teilchen besteht.

Die dritte Theorie, die von Muth[5]) aufgestellt wurde, geht von der Tatsache aus, daß das dem Schwefel nahestehende Selen photoelektrische Empfindlich-

---

[1]) Untersuchung und Beurteilung von kupfer- und schwefelhaltigen Mitteln zur Bekämpfung der Rebenkrankheiten. Ztschr. f. analyt. Chem. **45**, 1906, 760—765.

[2]) Vinassa, G., Einfluß der Verunreinigungen des Schwefels auf den Ausfall der Bestimmung des Reinheitsgrades mit dem Chancelschen Apparat. Ref.: Chem. Ztrbl. **87**, 1916, II, 1071.

[3]) Lüstner, G., Mitt. über Weinbau u. Kellerwirtschaft, 1919, Nr. 7 u. 8, zit. nach Vogt, E., Untersuchungen über den Schwefel. Angew. Botanik **6**, 1924, 276—300.

[4]) Mach, Weinlaube, **11**, 1879, zit. nach Vogt, E., Untersuchungen über den Schwefel. Angew. Botanik **6**, 1924, 276—300.

[5]) Muth, Fr., Der Schwefel und die Oidiumbekämpfung. Wein u. Rebe **2**, 1920, 411—427.

keit besitzt und daß der Schwefel diese Eigenschaft auch zeigt. Aus dieser Eigenschaft des Schwefels folgert Muth, daß unter dem Einfluß des Lichtes die Schwefelmoleküle negative Elektronen ausstrahlen, die die fungizide Wirkung ausüben. Durch diese Theorie wird aber die Wirkung des zwischen den Rebzeilen ausgestreuten Schwefels nicht erklärt.

Die vierte Theorie[1]) nimmt an, daß durch flüssige oder gasförmige Ausscheidungen der Blätter oder der Pilze der Schwefel in eine wirksame Form überführt wird.

Die fünfte Theorie geht von der Erfahrung aus, daß bei einer Temperatur von 30—40° C die fungizide Wirkung des Schwefels am stärksten ist. Man nimmt an, daß unter Einwirkung von Wärme, Licht, Luft und Feuchtigkeit entweder schweflige Säure oder Schwefelwasserstoff gebildet wird, die fungizid wirken.

So haben Basarow[2]) sowie Mach und Portele[3]) durch Einleiten von Luft aus Weinbergen in Natronlauge und durch Oxydation mit Chlor Schwefelsäure nachweisen können. Bei diesen Versuchen wurde ein Schwefeldioxydgehalt der Luft von 0,009 Gewichts- bzw. 0,004 Volumenprozent errechnet. Moritz[4]) fand, daß an einer oidiumkranken und mit Schwefel bestäubten Traube, die in einem Glaskasten eingeschlossen war, durch Sonnenstrahlung die Bildung von Schwefeldioxyd beschleunigt wurde. Auch Mach und Portele konnten nachweisen, daß mit zunehmender Temperatur die Bildung von Schwefeldioxyd beschleunigt wurde. Muth[5]) und Vogt[6]) konnten durch ihre Versuche die Theorie nicht stützen. Vogt fand, daß durch bloße Einwirkung von Licht, Luft und Feuchtigkeit Schwefel weder zu Schwefeldioxyd oxydiert noch zu Schwefelwasserstoff reduziert wird. Auch Goodwin und Martin[7]) konnten die Bildung von Schwefeldioxyd oder Schwefelwasserstoff nicht nachweisen. Wilcoxon und McCallan[8]) stellten fest, daß nur in Anwesenheit von Pflanzen und auch Pilzen die Bildung von Schwefelwasserstoff einsetzt. Nach ihren Untersuchungen ist die Bildung von Schwefelwasserstoff in Gegenwart von Pilzen der Zahl der vorhandenen Sporen proportional und schwankt bei den verschiedenen Pilzen. Da die Bildung von Schwefelwasserstoff am größten bei 35° C ist und bei 60° C gänzlich unterbleibt, schließen Wilcoxon und McCallan daraus, daß die Bildung von Schwefelwasserstoff eine enzymatische Reaktion ist. Die Wirkung des Schwefels aus der Entfernung erklären Wilcoxon und McCallan so: der Schwefel verdampft, und aus dem Schwefeldampf wird in den Sporen Schwefelwasserstoff gebildet. Über die Entstehung von Schwefeldampf aus Schwefel kann auch kein Zweifel bestehen. Schon Berthelot (1885) beobachtete in den Trockenräumen der Pulverfabriken langsame Sublimation des Schwefels. Nach Dammer[9]) entwickelt sehr fein gepulverter Schwefel schon bei 16° Schwefeldampf, der bei 45—50° so bedeutend zunimmt, daß man an der Innenwand eines über den erwärmten Schwefel gestülpten Glastrichters das Sublimat deutlich erkennen kann. Auch Sestini und Mori[10]) bewiesen die Flüchtigkeit von

---

[1]) Vgl. Trappmann, W., Schädlingsbekämpfung, Verlag Hirzel, Leipzig 1927, S. 275.

[2]) Basarow, Über das Schwefeln der Weinberge. Weinlaube **14**, 1882, 529/530.

[3]) Mach, und Portele, Zur Frage über die Art und Weise, in welcher der zur Bekämpfung des Oidiums angewendete Schwefel wirkt. Weinlaube **16**, 1884, 433—434.

[4]) Moritz, Über die Wirkungsweise des Schwefelns als Mittel gegen den Traubenpilz *(Oidium Tuckeri)*. Landw. Versuchsstat. **25**, 1880, 1—4.

[5]) Muth, Fr., Der Schwefel und die Oidiumbekämpfung. Wein u. Rebe **2**, 1920, 411—427.

[6]) Vogt, E., Untersuchungen über den Schwefel. Angew. Botanik **6**, 1924, 276—300.

[7]) Goodwin, W., and Martin, H., Sulphur as a fungicide and as an acaricide I. Ann. of Appl. Biology **15**, 1928, 623—638.

[8]) Wilcoxon, F., and McCallan, S. E. A., The fungicidal action of sulphur II and III. Contrib. Boyce Thompson Inst. **3**, 1931, 13—38, 509—528.

[9]) Dammer, Chem. Techn. **1**, 1895, 90.

[10]) Sestini F. and Mori A., Staz. sper. agr. ital. 19, 1890, 257 nach Windisch K., Über die Wirkungsweise des zur Bekämpfung des Oidiums dienenden Schwefels. Landw. Jahrb. **30**, 1901, 447.

Schwefel bei 25—35°. Die Annahme einer Wirkung des Schwefels durch einfache Verdunstung vertreten Barker[1]) sowie Goodwin und Martin[2]). Liming aber hat nachgewiesen, daß der dampfförmige Schwefel nicht fungizid ist, und daß das Kondensationsprodukt erst nach einigen Stunden Pilzsporen abtötet.

Die Bildung von Schwefelwasserstoff in Gegenwart von höheren Pflanzen und Pilzen, die bereits von Pollacci[3]) nachgewiesen ist, streitet auch Liming nicht ab. Er glaubt aber nachgewiesen zu haben, daß Schwefelwasserstoff in der gebildeten Konzentration nicht fungizid ist, und betrachtet den Schwefelwasserstoff lediglich als Reduktionsmittel für die höheren Oxyde des Schwefels zu Pentathionsäure, die von ihm sowie Young[4]) und Young und Williams[5]) als das wirksame Agens des Schwefels angesehen wird. Den Beweis glauben die genannten Forscher dadurch erbracht zu haben, daß sie feststellten, daß im Schwefel Pentathionsäure vorhanden ist, und daß die Wirkung ausbleibt, wenn diese Säure entfernt wird. Die Wirkung der Pentathionsäure hat Liming[6]) außer an Pilzen neuerdings auch an Bakterien und Blattläusen nachgewiesen.

Wilcoxon und McCallan[7]) bestreiten, daß Pentathionsäure die wirksame Substanz sein kann, da sie im Schwefel weder in der für eine fungizide Wirkung erforderlichen Menge vorhanden sei noch gebildet werde. Die genannten Autoren haben zwar in Filtraten von Schwefel Pentathionsäure nachweisen können, die Filtrate waren aber nicht fungizid. Außerdem waren Schwefel, denen die Säuren entzogen waren, ebenso wirksam wie nicht behandelte. Weitere Stützen ihrer Ansicht sehen Wilcoxon und McCallan darin, daß neutrale Salze der Pentathionsäure erst dann wirksam wurden, wenn sie durch Zusatz von Natriumhydroxyd unter Bildung von kolloidalem Schwefel zerstört wurden. Die Wirkung der Pentathionsäure führen sie ebenso wie die von Schwefelsäure auf eine Wirkung der H-Ionen zurück und verweisen dabei auf Untersuchungen von Roach und Glynne[8]), die keinen Unterschied in der Wirkung zwischen Schwefel- und Pentathionsäure gegen die Sporen von *Synchytrium endobioticum* feststellen konnten. Liming und Young[9]) dagegen weisen nach, daß im Vergleich zu Schwefelsäure, schwefliger Säure, Dithion- und Trithionsäure Pentathionsäure wesentlich wirksamer gegen *Sclerotinia cinerea* war. Vogt[10]) hatte bemängelt, daß Young für seine Versuche nicht auch echte Mehltaupilze verwandt hatte. Auch bei den weiteren Versuchen sind weder von Young und seinem Mitarbeiter noch von Wilcoxon und McCallan

---

[1]) Barker, B. T. P., Investigation on the fungicidal action of sulphur. Univ. Bristol, Agr. and Hort. Research Stat. Ann. Rpt. **72**, 1927).

[2]) Goodwin W., and Martin H., The action of sulfur as a fungicide and as an acaricide Ann. Appl. Biol. **16**, 1929, 93.

[3]) Pollacci: vgl. Justs Bot. Jahresber. **4**, 1876, 125.

[4]) Young, R. C., The toxity property of sulphur. Ann. Miss. Bot. Garden **9**, 1922, 403—435.

[5]) Young, R. C., and Williams, R., Pentathionic acid, the fungicidal factor of sulphur. Science **67**, 1928, 19—20.

[6]) Liming, O. N., The preparation and properties of pentathionic acid and its salts; its toxicity to fungi, bacteria, and insects. Phytop. **23**, 1933, 155—174.

[7]) Wilcoxon, F., and McCallan, S. E. A., The fungicidal action of sulphur. I. The alleged rôle of pentathionic acid. Phytop. **20**, 1930, 391—417.

[8]) Roach, W. A., and Glynne, M. D., The toxicity of certain sulphur compounds to *Synchytrium endobioticum*, the fungus causing wart disease of potatoes. Ann. of Appl. Biol. **15**, 1928, 168—190.

[9]) Liming, O. N., and Young, H. C., Toxicity of sulphur to spores of *Sclerotinia cinerea* as affected by the presence of pentathionic and other sulphur acids. Journ. of Agric. Res. **40**, 1930, 951—962.

[10]) Vogt, E., Die Wirkung des Schwefels bei der Mehltaubekämpfung. Weinbau u. Kellerwirtschaft **4**, 1925, 228—229.

echte Mehltaupilze in die Versuche einbezogen worden. Den weiteren Einwand Vogts, daß zwar die fungizide Wirkung der Pentathionsäure erwiesen sei, daß aber der Beweis dafür noch fehle, daß diese Säure unter dem Einfluß von Luft und Licht gebildet werde, haben Liming und Young[1]) neuerdings dadurch widerlegt, daß in säurefreiem Schwefel, nachdem er 8 Stunden der Luft ausgesetzt war, wieder qualitativ Pentathionsäure nachgewiesen werden konnte. Barker[2]), der als wirksame Substanz ebenfalls Schwefelwasserstoff annimmt, aber die Bildung im Gegensatz zu Wilcoxon und McCallan außerhalb der Zellen annimmt, lehnt die Erklärung der Wirkung des Schwefels durch die Bildung von Pentathionsäure mit dem Hinweis ab, daß Schwefel außerhalb der für die Bildung von Pentathionsäure von Young und seinen Mitarbeitern angegebenen pH-Grenzen wirksam sei. Die Bildung von Schwefelwasserstoff ist nach Wilcoxon und McCallan bei pH 4—8 möglich. Der Annahme, daß der Schwefelwasserstoff der wirksame Faktor bei der Schwefelbehandlung ist, widerspricht eine Beobachtung Muths[3]), der feststellte, daß an einem Wassergraben die Kupferspritzflecken durch entwickelten Schwefelwasserstoff regelmäßig schwarz gefärbt wurden, ohne daß die in der Nähe stehenden Reben weniger von Oidium befallen wurden als die entfernter stehenden. Eine Stütze findet die Ansicht Youngs und seiner Mitarbeiter durch die Feststellungen von Lee und Martin[4]), die bei der Bekämpfung von *Helminthosporium sacchari* an Zuckerrohr durch Zusatz von Oxydationsmitteln, insbesondere durch 5% Kaliumpermanganat die Wirkung des Schwefels wesentlich erhöhen konnten. Die gleiche Feststellung machte Greaney[5]) bei der Bekämpfung von Rost mit schwefelhaltigen Mitteln.

Die Wirkungsweise des Schwefels ist somit auch heute noch nicht geklärt. Einheitlich scheint die Ansicht über die Fernwirkung zu sein, es wird angenommen, daß der Schwefel zunächst verdampft, sich darauf amorph absetzt und nach einiger Zeit auskristallisiert. Der entstehende Schwefelwasserstoff wird zum Teil als das wirksame Agens angesehen, zum Teil wird diesem Gas die Rolle eines Reduktionsmittels der höheren Oxyde des Schwefels zu Pentathionsäure zugeschrieben. Leider ist bei den bisherigen Versuchen zur Klärung der Frage die Wirkungsweise nicht an Mehltaupilzen, für deren Bekämpfung der Schwefel in erster Linie in Frage kommt, sondern an Pilzen, die zum Teil erfahrungsgemäß nicht mit Schwefel bekämpft werden können, festgestellt worden.

Der Stäubeschwefel, auf dessen Brauchbarkeit zur Bekämpfung des Pfirsichmehltaus 1821 Robertson bereits hingewiesen hat und dessen Wirkung auf den Rebenmehltau 1846 von dem Gärtner Kyle in Lyton entdeckt sein soll, wird heute in erster Linie zur Bekämpfung von Mehltaupilzen verwendet. Es kommen vor allem folgende Krankheiten in Frage: Rosenmehltau *(Sphaerotheca pannosa)*, Rebenmehltau *(Oidium Tuckeri)*, Hopfenmehltau *(Sphaerotheca humuli)*, Eichenmehltau *(Microsphaera quercina)*, Gurkenmehltau *(Erysiphe spec.)*. Wenig Erfolg hat man bei der Bekämpfung des Apfelmehltaus *(Podosphaera leucotricha)* erzielt. Die Anwendung von Schwefel gegen diese Krankheit hat nur dann Erfolg, wenn gleichzeitig die befallenen Triebspitzen abgeschnitten

---

[1]) Liming, O. N., and Young, H. C., Toxicity of sulphur to spores of *Sclerotinia cinerea* as affected by the presence of pentathionic and other sulphur acids. Journ. of Agric. Res. **40**, 1930, 951—962.

[2]) Barker, Investigations on the fungicidal action of sulphur. Univ. Bristol Agr. and Hort. Res. Stat. Ann. Rep., 1927, 72—80.

[3]) Muth, Fr., Der Schwefel und die Oidiumbekämpfung. Wein u. Rebe **2**, 1920, 411—427.

[4]) Lee, H. A., and Martin, J. P., The development of more effective dust fungicides by adding oxydizing agents to sulphur. Science **66**, 1927, 178.

[5]) Greaney, F. J., Influencing the effectiveness of sulphur by the use of oxydizing agents. Rep. of the Dom. Botanist for the year 1928, 75—77.

werden. Die Bedenken von Hollrung[1]), daß eine Bekämpfung des Getreidemehltaus *(Erysiphe graminis)* aus „kulturellen Umständen" nicht in Frage kommen dürfte, treffen nach den bei der Getreiderostbekämpfung gemachten Erfahrungen jetzt nicht mehr zu.

Da die Wirkung des Schwefels vorbeugend ist und durch das Schwefeln meist nur die weitere Ausbreitung der Mehltaupilze verhindert wird, muß die Anwendung rechtzeitig vorgenommen werden. Gegen Rebenmehltau wird die erste Bestäubung kurz vor dem Austrieb (etwa Ende Mai), die zweite nach der Blüte (etwa Ende Juni) und die dritte Bestäubung im Juli durchgeführt. Das Verstäuben wird am besten bei ruhigem trockenem Wetter vorgenommen. Das vielfach empfohlene Stäuben auf feuchte Pflanzen, damit der Schwefel besser haftet, hat sich nicht bewährt, weil ein Zusammenballen des Schwefels eintritt und dadurch die fungizide Wirkung herabgesetzt wird.

Eine besondere Bedeutung hat der Stäubeschwefel neuerdings durch die Verwendung für die Getreiderostbekämpfung gewonnen. Zuerst berichtet Kellerman[2]) über Versuche mit Schwefel zur Bekämpfung von Getreiderost. Obwohl dieser bei seinen Versuchen an Sommerweizen, Gerste und Hafer die Behandlung elfmal im Abstande von einer Woche vornahm, konnte er keinen günstigen Einfluß feststellen. Etwas später machte Galloway[3]) ähnliche Versuche mit demselben Ergebnis. Erst in letzter Zeit wurde die Bekämpfung des Getreiderostes mit schwefelhaltigen Mitteln von amerikanischen Forschern wieder aufgegriffen. Zunächst konnten Kightlinger[4]), sowie Kightlinger und Whetzel[5]) feststellen, daß Schwefelbestäubungen den Braunrostbefall des Weizens sowie das Auftreten von Kronen- und Schwarzrost herabsetzen und die Ertragsausfälle durch Rost vermindern können. Ähnliche Ergebnisse zeigten die Versuche von Lambert und Stakman[6]) und die von Bailey und Greaney.[7]) Bei späteren Versuchen von Lambert und Stakman[8]) und denen von Broadfoot[9]) erwies sich ein von der Niagara-Sprayer-Comp. in

[1]) Hollrung, M., Die Mittel zur Bekämpfung der Pflanzenkrankheiten. 3. Aufl. Berlin 1923, S. 119.

[2]) Kellerman, Spraying to prevent wheat rust. Cansas Agr. Exp. Stat. Bull. **22**, 1891, 74—93.

[3]) Galloway, Experiments in the treatment of rust affecting wheat and other cereals. Journ. of Mycology **7**, 1893, 195.

[4]) Kightlinger, C. V., Preliminary studies on the control of cereal rust by dusting. Phytop. **15**, 1925, 611—613.

[5]) Kightlinger, C. V., and Whetzel, H. H., Second report on dusting for cereal rusts. Phytop. **16**, 1926, 64.

[6]) Lambert, E. B., and Stakman, E. C., Effect of sulphur dust on the development of black stem rust of wheat in natural epidemic. Phytop. **16**, 1926, 64.

[7]) Bailey, D. L., and Greaney, F. J., Preliminary experiments on the control of leaf and stem rusts of wheat by sulphur dust. Scient. Agr. **6**, 1925, 113—117; dies., Field experiments on the control of stem rust by sulphur dust. Scient. Agr. **7**, 1927, 153—156; dies., Sulphur dusting for the control of leaf stem rust in Manitoba. Scient. Agr. **8**, 1928, 409—432.

[8]) Lambert, E. B., and Stakman, E. C., Sulphur dusting for the prevention of stem rust of wheat. Phytop. **19**, 1929, 631—644.

[9]) Broadfoot, W. C., Preliminary experiment on the control of cereal rusts by Kolo-dust. Phytop. **21**, 1931, 347—372.

Middleport N. Y. hergestelltes Schwefelpräparat, Kolo-Dust, als besonders geeignet. Während Broadfoot eine dreimalige Anwendung nach der Blüte für ausreichend hält und eine 57,1%ige Ertragssteigerung erzielen konnte, fand Greaney[1]), daß bei 3—4maliger Anwendung von 20 lb. Kolo-Dust je acre (etwa 22 kg je Hektar) und auch bei 40 lb. je acre, wenn die Verteilung mit einem Flugzeug vorgenommen wurde, zwar eine Verminderung des Rostbefalls und eine Erhöhung des Ertrages eintritt, daß aber der Mehrertrag die Kosten der Flugzeugbestäubung nicht deckt. Bei Verwendung von Verstäubern war die Wirkung des Schwefels gegen Rost besser und der Mehrertrag so groß, daß ein erheblicher Überschuß verblieb. Gaßner und Straib[2]) verwendeten sowohl Schwefel wie ein Schwefel-Kaolin-Gemisch 1 : 1. Sie konnten die Beobachtungen der amerikanischen Forscher bestätigen. In Gewächshausversuchen zeigte sich jedoch, daß durch die Bestäubung mit Schwefel nur dann nach Impfung ein Schutz gegen Infektion gewährt wird, wenn die Bestäubung unmittelbar vor oder nach der Impfung erfolgt. Eine Bestäubung 10—20 Stunden nach der Impfung ließ bereits keine Schutzwirkung des Schwefels mehr erkennen.

Bei 3jährigen Versuchen (1930—1932) konnte Greaney[3]) durch Bestäuben mit Kolo-Dust (34 kg je Hektar 4—5 Wochen lang im Abstande von 5 Tagen) *Puccinia graminis* und *P. triticina* fast vollkommen unterdrücken und Ertragssteigerungen bis zu 400% erzielen. Die Behandlung war auch wirksam gegen Blatt- und Stengelflecke, Weizenschorf und Schwärze.

Auch zur Bekämpfung von Fusikladium ist Stäubeschwefel angewendet worden. Krout[4]), Doran und Osmun[5]) und Doran[6]) konnten zwar mit Stäubeschwefel gegen Fusikladium Erfolge erzielen, doch stand die Wirkung der von Kupfermitteln vielfach nach. Eine weitere Verbreitung hat die Anwendung von Stäubeschwefel gegen Fusikladium nicht erfahren, zumal Hamilton[7]) feststellen konnte, daß die Wirkung auch durch Zusatz von Kaliumpermanganat nicht gesteigert werden kann.

Nach Dutton und Stanley[8]) und Roberts und Dunegan[9]) soll Stäubeschwefel auch gegen die Braunfäule des Pfirsichs wirksam sein.

Die von Hollrung als erforderlich angegebene Menge von 60—80 kg auf 1 ha Reben mittelhoher Erziehungsart dürfte viel zu groß sein. Den praktischen

---

[1]) Greaney, F. J., Sulphur dusting for the prevention of cereal rusts. Rep. of the Dominion Botanist for the year 1930, 61—66.

[2]) Gaßner, G., und Straib, W., Beitrag zur Frage der Getreiderostbekämpfung auf chemischem Wege. Phytop. **2**, 1930, 361—376.

[3]) Greaney, F. J., Field experiments on the prevention of cereal rusts by sulphur dusting (1930/1932). Scient. Agric. **14**, 1934, 496—511.

[4]) Krout, W. S., Combating apple scab. Mass. Stat. Bull. **214**, 1923, 29—41.

[5]) Doran, W. L., and Osmun, A. V., Combating apple scab. Ebenda, Bull. **219**, 1924, 17 S.

[6]) Doran, W. L., Experiments on the control of apple scab and black rot and spray injury in 1924. Ebenda, Bull. **222**, 1925, 10 S.

[7]) Hamilton, J. M., Studies on the fungicidal action of certain dusts and sprays in the control of apple scab. Phytop. **21**, 1931, 445—525.

[8]) Dutton, W. C., and Stanley, W. W., Dusting and spraying experiments of 1920 and 1921. Mich. Board of Agric. Exp. Stat. Spec. Bull. **115**, 1928.

[9]) Roberts, J. W., and Dunegan, J. C., Peach brown rot and scab. U. S. Dept. Agr. Farm. Bull. **1527**, 1927, 14 S.

Verhältnissen entspricht eher die Angabe von Zillig[1]) von 12—28 kg je Hektar je nach Erziehungsart und Größe.

Als Insektizid hat sich Schwefel bisher nur zur Bekämpfung von Spinnmilben (Rote Spinne) bewährt. Über die Wirkungsweise des Schwefels bei diesem Schädling ist nichts bekannt.

Der bei der Leuchtgasbereitung abfallende, wegen seiner leichten Benetzbarkeit und zufriedenstellenden Haftfähigkeit gut brauchbare, angeblich an Polythionsäuren reiche Prä- (präzipitierter) oder Grauschwefel enthält außer Schwefel noch (bis zu 40%) organische und mineralische Bestandteile, darunter Zyanverbindungen, Eisenoxyd, Kalk. Nach Müller[2]) wurde Oidium bei nicht zu starkem Befall durch Präschwefel vollständig unterdrückt. In Amerika wird dieser Schwefel als „flotation-sulfur" bezeichnet. Dieser „flotation sulfur" ist als Pulver und als Paste im Handel.[3]) Besonders für den Pflanzenschutz hergestellter präzipitierter Schwefel hat wegen seines erheblichen Preises keine Bedeutung erlangt.

Gebrauchte Gasreinigungsmasse, die neben größeren Mengen (40—65%) Schwefel Berliner Blau und Rhodanverbindungen enthält und zur Selbstentzündung neigt, hat man verschiedentlich zur Unkrautbekämpfung auf Wegen, Plätzen u. dgl. verwendet. Die Masse muß etwa $1\frac{1}{2}$—5 cm dick aufgetragen werden.[4])

Für den gleichen Zweck wird auch sog. Gasmasseabbrand verwendet. Das ist Gasreinigungsmasse, der der Schwefel zum größten Teil entzogen ist.

Während in Deutschland meist der reine Schwefel zur Anwendung gelangt, der nur dann, wenn bei sonnigem trockenem Wetter Beschädigungen von Blättern und Beeren zu befürchten sind, mit indifferenten Stoffen gemischt wird, werden besonders in Amerika vielfach Schwefel verwendet, denen besondere Stoffe zugesetzt werden, die eine bessere Haftfähigkeit bewirken und ein Klumpen verhindern sollen (Gips, Bolus, Kalk usw.). Nach Young und Williams[5]) soll Kalk die Wirkung des Schwefels infolge Bildung ungiftigen polythionsauren Kalkes herabsetzen. Nach einem amerikanischen Patent[6]) soll ein besonders gutes Insektizid durch Schmelzen von Schwefel mit Harz und Vermahlen der Schmelze erhalten werden.

Eine besondere Anwendungsart des Schwefels ist die Vernebelung, die schon seit langem angewendet wird, und zwar so, daß die Heizungsrohre in den Gewächshäusern mit einem Brei aus Schwefel und Kalk oder Lehm bestrichen werden. Die Entwicklung von Schwefelnebel ist bei diesem Verfahren verhält-

---

[1]) Zillig, H., Der echte Mehltau *(Aescherich Oidium)* des Weinstocks und seine Bekämpfung. Flugbl. der Biol. Reichsanst. Nr. **55**, 1931, 4 S. 3. Aufl.

[2]) Müller, K., Neue Erfahrungen über die Rebschädlingsbekämpfung. Weinbau u. Kellerwirtschaft **1**, 1922, 229—231, 237—240.

[3]) Crosby, C. R., and Mills, W. D., Protecting orchard crops from diseases and insects in the Hudson Valley. Corn. Un. Extension Bull. **314**, 1935, 89 S.

[4]) Gebrauchte Gasreinigungsmasse als Unkrautvertilgungsmittel. Chem. Ztg. **55**, 1931, 190—191, 280.

[5]) Young, H. C., and Williams, R., Factors affecting the fungicidal property of sulphur. Phytop. **18**, 1928, 147.

[6]) Amer. Patent Nr. 1908619; Chem. Ztrbl. 1934, II, 3168.

nismäßig gering und muß zu Zeiten, wenn nicht geheizt wird, ganz ausfallen. Außerdem führt Guba[1]) als Nachteil die Zerstörung der Heizungsröhren an. Die Verwendung von Ölöfen und die Erhitzung des Schwefels über freier Flamme hat auch keinen Eingang gefunden, weil der Schwefel sich sehr leicht entzündet und dann das für die Pflanzen sehr gefährliche Schwefeldioxyd entwickelt wird. Das Entzünden des Schwefels soll bei Verwendung des „Campbells Patent Sulphur Vaporiser" verhindert werden.[2]). Nach Angaben von Rupprecht[3]) soll aber bei diesem Apparat auch noch sehr leicht eine Zündung des Schwefels eintreten. Er selbst konstruierte zunächst einen Apparat, bei dem der verdampfende Schwefel durch Kohlensäure ausgetrieben wurde. Auf Grund der Patente haben dann die Rota-Werke den „Rota-Generator" konstruiert. Die großen Erwartungen, die an diesen Apparat geknüpft wurden, erfüllten sich jedoch nicht. Die leichte Schwefelwolke wurde durch den geringsten Luftdruck abgetrieben, so daß im Freiland nur bei absoluter Windstille mit dem Apparat gearbeitet werden konnte. Außerdem wies der Apparat noch erhebliche technische Mängel auf, so daß die Arbeit öfters unterbrochen werden mußte. Da die Wirkung gegen den Mehltaupilz, auch wenn unter günstigen Bedingungen geschwefelt wurde, nicht so gut war wie die des Pulverschwefels, nimmt Vogt[4]) an, daß die auf die Reben gebrachten Schwefelmengen zu gering waren. In den letzten Jahren hat Rupprecht einen weiteren Schwefelvernebelungsapparat, den er „Sulfurator" nennt, konstruiert. Winkelmann[5]) konnte bei seinen Versuchen feststellen, daß auch empfindliche Pflanzen bei der Vernebelung nicht geschädigt werden. Die fungizide Wirkung des mit dem Sulfurator vernebelten Schwefels ist sicher festgestellt bei Mehltau an Rosen und Chrysanthemen.[6]) Während Small[7]) bei seinen Versuchen mit Schwefelnebel bei der Bekämpfung von *Cladosporium fulvum* an Tomate keine Erfolge erzielte, berichtet Guba[8]), daß nur durch Schwefelnebel die genannte Krankheit ausreichend bekämpft werden konnte. Small führt das Versagen des Schwefelnebels gegen Cladosporium darauf zurück, daß der Pilz sich in der Hauptsache auf der Blattunterseite befindet. Rupprecht[9]) dagegen erklärt das Versagen daraus, daß nicht pro-

---

[1]) Guba, E. F., Tomato leaf-mold: The use of fungicides for its control in greenhouses. Mass. Agr. Exp. Stat. Bull. **248**, 1929, 24 S.

[2]) Lüstner, G., Versuchsergebnisse mit Peronospora-, Oidium- und Heu- und Sauerwurmbekämpfungsmitteln im Sommer 1922. Wein u. Rebe **4**, 1923, 448—472.

[3]) Rupprecht, G., Ein neues Verfahren zum Schwefeln von Pflanzenkulturen. Angew. Botanik **3**, 1921, 253—262.

[4]) Vogt, E., Untersuchungen über den Schwefel. Angew. Botanik **6**, 1924, 276—300.

[5]) Winkelmann, A., Prüfung des Schwefelvernebelungsapparates „Sulfurator". Obst- u. Gemüsebau **77**, 1931, 180.

[6]) Hahmann, C., Schwefelnebel im Gewächshaus. Blumen- u. Pflanzenbau **47**, 1932, 151; Goetz, O., und Winkelmann, A., Der Schwefelvernebelungsapparat „Sulfurator". Blumen- u. Pflanzenbau **47**, 1932, 152.

[7]) Small, T., Experiments on the control of tomato leaf mould *(Cladosporium fulvum)* by fungicides and fumigants. Ann. appl. biol. **18**, 1931, 305—312.

[8]) Guba, E. F., Tomato leaf-mold: The use of fungicides for its control in greenhouses. Mass. Agr. Exp. Stat. Bull. **248**, 1929, 24 S.

[9]) Rupprecht, G., Schwefelnebel gegen die Braunfleckenkrankheit der Tomaten. Obst- u. Gemüsebau **78**, 1932, 160.

phylaktisch behandelt wurde, und daß durch den Campbells Sulphur Vaporiser, den Small bei seinen Versuchen verwendete, zu geringe Mengen von Schwefelnebel entwickelt wurden. Guba, der den Schwefelnebel durch Erhitzen von Schwefel in Porzellanschalen auf elektrischen Heizplatten entwickelte, behandelte die Gewächshäuser 8—16mal im Abstande von etwa einer Woche. Außerdem arbeitete Guba noch mit einem selbstkonstruierten Apparat (S. 422).

Der vernebelte Schwefel zeichnet sich durch besonders feine Verteilung und sehr festes Haften aus. Mit einem Wasserstrahl läßt sich der auf einer Glasplatte niedergeschlagene Schwefelnebel nicht abwaschen. Der zunächst amorph ausgeschiedene Schwefel kristallisiert nach einiger Zeit in feinen Kristallen aus. Die Schwefelvernebelung hat noch den großen Vorteil, daß sie die Bekämpfungsarbeit wesentlich verkürzt. Nach Goetz und Winkelmann[1]) erfordert die Behandlung eines 5000 cbm großen Gewächshauses mit einem großen Sulfuratorapparat nur 12 Minuten. Ob die von Rupprecht angegebene Menge von 0,5 g Schwefel je Kubikmeter Raum für die Bekämpfung genügt, ist noch zu klären.

Da der Stäubeschwefel verhältnismäßig leicht besonders von glatten Blättern abfällt, hat man versucht, feinverteilten Schwefel in Wasser aufzuschwemmen. Da jedoch der Pulverschwefel schwer benetzbar ist, wird er vor dem Einbringen in Wasser mit einem Benetzungsmittel wie Seife, Spiritus, Leim u. dgl. angerührt. Schwefelaufschwemmungen sind in Amerika im Obstbau vielfach verwendet worden. Von Farley[2]) wird eine als „New Jersey sulphur-glue mixture" bezeichnete Mischung empfohlen. In Amerika sind ferner „Dry mix sulphur lime" genannte Mischungen vielfach in Gebrauch. Zur gleichzeitigen Bekämpfung von Blattläusen und Spinnmilben werden Mischungen aus Schwefel, Kalk, Kaseinkalk und Nikotinsulfat, zur Bekämpfung von beißenden Insekten, Spinnmilben und Mehltaupilzen Mischungen mit Bleiarsenat verwendet. Die Schwefelkalkaufschwemmungen haben vor der Schwefelkalkbrühe den Vorzug, daß sie bequem selbst hergestellt werden können und weniger Verbrennungen verursachen. Ihre Wirkung ist allerdings meistens geringer als die der Schwefelkalkbrühe. In Deutschland haben solche Aufschwemmungen keinen Eingang gefunden.

Nach Goodwin, Martin und Salmon[3]) sind einfache Suspensionen von 5% Schwefel und 0,5% Seife oder 0,3% kolloidalem Schwefel und 0,5% Seife brauchbar. In USA. bekannte, Kalk als Beistoff benutzende Ansätze sind die New Yersey Sulfur-Glue Mixture, die aus 3,6 kg feingemahlenem Schwefel, 47 g in Wasser gelöstem Leim und einer Aufschwemmung von 1,8 kg Kalkhydrat in 12 l Wasser herstellbar ist und auf 200 l spritzfertige Flüssigkeit gebracht wird, ferner Dry-Mix-Sulfur-Lime aus 3,6 kg Schwefelpulver, 1,8 kg $Ca(OH)_2$, 0,25 kg Kalziumkaseinat. Derartige Schwefelkalkmischungen werden in USA. auch kurz „Drymix" genannt und ihr Mischungsverhältnis in den

---

[1]) Goetz, O., und Winkelmann, A., Der Schwefelvernebelungsapparat „Sulfurator". Blumen- u. Pflanzenbau **47**, 1932, 152.

[2]) Farley, A. J., Dry-mix sulphur lime, a substitue for self-boiled lime sulphur and summer-strength concentrated lime sulphur. New. Jersey Stat. Bull. **379**, 1923, 16 S.

[3]) Goodwin, W., Martin, H., and Salmon, E. S., The fungicidal properties of certain spray-fluids. 6. Journ. Agric. Sci. **20**, 1930, 18—31.

fertigen Brühen kurz zahlenmäßig, z. B. mit 6 : 4 : 50, 8 : 4 : 50, 8 : 8 : 50 (siehe Kupferkalkbrühe S. 342) bezeichnet. Warmes Wasser als Verdünnungsmittel soll wirksamere Brühen geben.

In Amerika ist neuerdings der sog. „flotation sulfur" vielfach im Gebrauch. Die Aufschwemmung dieses Schwefels soll gegenüber der Schwefelkalkbrühe den Vorteil haben, daß weniger leicht Verbrennungen auftreten, andererseits soll die Wirkung besser als die von „dry-mix sulfur lime" sein.[1])

Als Schwefelart feinster Verteilung und weitgehender Haftfähigkeit verwendet man für Spritzmittel den „kolloidalen Schwefel". Vollkommen kolloidaler Schwefel besteht aus 0,01—0,1 μ großen Teilchen und ist in Wasser zu einer milchigen, in durchscheinendem Licht bläulichen Flüssigkeit löslich. Er wurde zuerst von Debus (1888) durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in gesättigte Schwefligsäurelösung bei 0° erhalten. Nach Heinze[2]) entsteht dabei ein Hydroperoxyd ähnlicher Körper H_2SO, der in H_2O und S zerfällt, daneben bilden sich Polythionsäuren. Spring[3]) hält kolloidalen Schwefel nicht für eine allotrope Modifikation des Schwefels, sondern für ein Hydrat S_8H_2O. Nach Rossi[4]) braucht kolloidaler Schwefel Schwefelsäure und Natriumsulfat, um nicht auszuflocken; diese Stabilisatoren sollen an Schwefel gebunden sein. Nach Freundlich[5]) ist die Haltbarkeit von Kolloidschwefelsolen durch die Verwandtschaft der anwesenden Pentathionsäure sowohl zum Schwefel als zu Wasser bedingt.

Die Herstellungsweisen der kolloidalen Schwefel des Handels unterscheiden sich erheblich voneinander. So leitet Sarazon bei gewöhnlicher Temperatur SO_2 durch eine mit H_2S gemischte Glyzerinlösung, Vogel bereitet Schwefelhydrosol, indem er SO_2 und H_2S bei sehr niedriger Temperatur durch Wasser leitet *(Vomasol S)*, Ramsey läßt verdünnte H_2SO_4 auf Schwefelkalkbrei einwirken und fügt Tierleim hinzu. Die Oderberger Chemischen Werke dispergieren den Schwefel durch Verarbeitung von Rohschwefel, Wasser, tierischem Leim und Natriumchlorid in Kolloidmühlen. Zur Herstellung des 18—20% S enthaltenden *Sulsols*, das sich durch großes Adhäsions- und Deckvermögen auszeichnen soll, ist Pigache ein besonderes Verfahren geschützt worden (E. P. 292965). Hier sind auch das Präparat *Cosan* und ein außer Schwefel verschiedene Öle enthaltendes Mittel *Collosoufre* zu nennen.[6])

Zur Förderung der Dispersion und zur größeren Haltbarkeit werden den Mitteln Schutzkolloide, wie Eiweißstoffe, Leim, Sulfitablauge zugesetzt. Zu beachten ist hierbei, daß sauer reagierende Netzmittel, wie Saponine oder Gelatine die fungizide Wirkung des Schwefels herabsetzen, alkalische, wie Kalziumkaseinat sie jedoch erhöhen.[7]) Auch durch Einleiten von H_2S in die beträchtliche

---

[1]) Crosby, C. R., and Mills, W. D., Protecting orchard crops from diseases and insects in the Hudson Valley. Corn. Un. Extension Bull. **314**, 1935, 89 S.

[2]) Heinze, E., Reduktion der SO_2 durch H_2S in wässeriger Lösung. J. f. prakt. Chem. **2**, 1899, 109; Chem. Ztrbl. 1919, III, 473.

[3]) Spring, W., Hydrat des S. Bull. Acad. Belg., 1906, 452; Chem. Ztrbl. 1906, II 1036, 1302.

[4]) Rossi, Beitrag z. physikalisch-chem. Untersuchg. d. kolloidalen Schwefels. Kolloid. Z. **30**, 1922, 228.

[5]) Freundlich, H., Kapillarchemie, 2. Aufl. Leipzig 1922.

[6]) Zur Frage des kolloidalen Schwefels. Internat. Landw. Rundschau **1**, 1930, 290.

[7]) Goodwin, W., Martin, H., and Salmon, E. S., The fungicidal properties of certain spray-fluids. 6. Journ. Agric. Science **20**, 1930, 18.

Mengen Kalziumbisulfat enthaltende Sulfitablauge hat man kolloiden Schwefel herzustellen versucht.[1]) Hierbei wirken die vorhandenen organischen Stoffe als Stabilisatoren. Der Gehalt solcher Brühen an aktivem Schwefel ist jedoch gering.

Bentonit, eine bestimmte Art plastischen Tons, eignet sich ebenfalls gut zur Herstellung kolloidalen Schwefels. Solche Mischungen werden durch Behandlung von Bentonit mit geschmolzenem Schwefel bereitet und sind als Fungizide im Handel in U. S. A. unter Namen wie „*Kolofog, Koloform, Kolodust, Kolotext*" bekannt.[2])

Kolloidschwefelpräparate haben trotz aller Zusätze den Nachteil nicht allzugroßer Haltbarkeit. Beim Verdünnen der Mittel muß zur Vermeidung von Koagulierungen sehr reines Wasser genommen werden.

Während in Amerika die kolloidalen Schwefel vielfach selbst hergestellt werden, erfolgt in Deutschland die Herstellung fast ausschließlich fabrikmäßig. Sie haben besonders den Vorteil, daß sie meist weniger gut sichtbare Spritzflecke hinterlassen als Schwefelkalkbrühe und Schwefelaufschwemmungen, ein Vorteil, der sich besonders bei der Bekämpfung von Krankheiten an Zierpflanzen auswirkt. Außerdem ist die Wirkung infolge der besonders feinen Verteilung des Schwefels sehr gut, allerdings kann sich die feine Verteilung insofern ungünstig auswirken, als die Gefahr der Verbrennungen vergrößert wird. Die Anwendung der fabrikmäßig hergestellten kolloidalen Schwefel wird sich wohl auf kleine Flächen und besonders wertvolle Kulturen beschränken müssen, solange die Präparate den bisherigen hohen Preis behalten. Die Selbstherstellung der Mittel wird sich wegen der umständlichen Herstellung kaum einbürgern.

In Deutschland werden kolloidale Schwefelpräparate von verschiedenen Firmen hergestellt. Sie kommen in erster Linie zur Bekämpfung von Rosen- und Stachelbeermehltau in Frage. Soweit sie amtlich geprüft sind, sind sie im Pflanzenschutzmittelverzeichnis der Biologischen Reichsanstalt aufgeführt.

Die ersten Versuche, den Schwefel in wäßrigen Aufschwemmungen zu verwenden, befriedigten nicht. Die weiteren Untersuchungen führten dann zur Ausarbeitung der Schwefelkalkbrühe, auch kalifornische Brühe genannt, deren Entdeckung Hollrung dem Amerikaner Kenrick zuschreibt. Dieser verwendete die Brühe zur Bekämpfung des Rebenmehltaus. Seit 1900 wird die Brühe in Amerika in großem Maße auch zur Bekämpfung anderer Krankheiten angewendet.

Zur Herstellung der Brühe werden Kalkmilch und Schwefel in eisernen Kesseln unter Zugabe des verdampfenden Wassers gekocht. Als Verhältnis von CaO : S : H_2O empfehlen Slyke 8,6 : 19,3 : 100, Vermorel und Dantony 7,7 : 24,6 : 100, Morse 30 : 20 : 100. Ludwigs[3]) hat sich für das Verhältnis von 0,9 kg Branntkalk oder 2,7 kg Grubenkalk, 2 kg Schwefelblüte und 10 l Wasser

[1]) Fleming, C. S., und Reedy, I. H., Sulfitabfallauge als Spritzmittel. Chem. metallurg. Engin. **34**, 159; Chem. Ztrbl. 1927, I, 2599.

[2]) McDaniel, A. S., Colloidal bentonite-sulphur. A new fungicide. Ind. Engin. Chem. **26**, 1934, 340; Chem. Ztrbl. 1934, II, 439; Chem. Ztrbl. 1934, II, 2583.

[3]) Ludwigs, K., Kupferkalk- oder Schwefelkalkbrühe? Obst- u. Gemüsebau **75**, 1929, 62.

bei dreiviertelstündiger Kochdauer entschieden. Je nachdem man das verdampfende Wasser ganz oder teilweise ersetzt, erhält man dünnere oder stärkere Stammbrühen. Die von den ungelöst gebliebenen Bestandteilen getrennte gelbrote, klare Lösung enthält Kalziumpolysulfid CaS_5, Kalziumsulfid CaS und Kalziumthiosulfat CaS_2O_3. Sie ist in gutschließenden Flaschen oder Ballons frostfrei und durch Überschichten mit etwas Mineralöl vor Luftzutritt geschützt aufzubewahren. Die Lagerung von Schwefelkalkbrühen in eisernen Behältern ist mit Bildung geringer Mengen Eisensulfid verbunden, das der Flüssigkeit eine dunkelbraune Farbe gibt; der Verlust an Schwefel kalk ist dadurch nur gering. Die Brühen des Handels sind 20—35° Bé schwer, enthalten 8—25% Polysulfidschwefel, ihr Verhältnis von Polysulfidschwefel zum Gesamtschwefel schwankt zwischen 55 und 70% und mehr. Die schwereren Brühen enthalten verhältnismäßig viel Polysulfidschwefel, so daß sie deswegen und auch schon wegen geringeren Wasserballastes den Vorzug verdienen. In Deutschland sind Konzentrationen von 20—25° Bé, in USA. Konzentrationen von 32—35° Bé üblich. Englische Normen[1]) schreiben ein spezifisches Gewicht von rund 1,3 und einen Gehalt an Polysulfidschwefel von mindestens 18,5 Gew.-% entsprechend 24,0 Vol.-% vor, bei Prüfung nach vorgeschriebener Methode. Vielfach wird auch in USA. „dry lime sulfur", Kalziumpolysulfidpulver, durch Abdampfen von Kalziumpolysulfidlösungen mit einem Stabilisator (oft Rohrzucker) gewonnen, verwendet.[2])

Die bei der Herstellung der Schwefelkalkbrühe sich abspielenden Vorgänge sind zum Teil noch ungeklärt. Vermutlich entstehen zuerst H_2S und SO_2, die mit Kalk CaS und Ca SO_3 geben; diese gehen unter Aufnahme von S in Kalziumpolysulfide, hauptsächlich wahrscheinlich in CaS_5, und Kalziumthiosulfat CaS_2O_3 über. Kalziumsulfit wird ebenfalls als Endbestandteil der Brühe genannt, obgleich es zweifelhaft ist, ob es neben Polysulfiden bestehen kann. Bei und nach Verspritzung der verdünnten Brühen treten unter dem Einfluß des Sauerstoffes und der atmosphärischen sowie der von den Pflanzen entwickelten Kohlensäure weitgehende Veränderungen nach folgenden Gleichungen ein:

$$Ca\,S_x + 3\,O = Ca\,S_2O_3 + S_{x-2}$$

$$Ca\,S_x + CO_2 + H_2O = Ca\,CO_3 + H_2S + S_{x-1}.$$

$Ca\,S_2O_3$ wird wegen seiner Löslichkeit in Wasser von den Blättern leicht abgespült. Ein Teil CaS_2O_3 geht wahrscheinlich unter Sauerstoffaufnahme langsam in Gips und S über, die auf den Blättern haften bleiben. Durch CO_2 wird $Ca\,S_2\,O_3$ nicht verändert. Allein der Polysulfidgehalt bestimmt den Wert der Brühe; $Ca\,S_2O_3$ und Ca S werden für unwirksam gehalten. Danach kommt neben dem ätzenden Einfluß der Polysulfide vor allem dem sich abschneidenden plastischen Schwefel die Hauptwirkung zu. Hurt und Schneiderhan[3]) empfehlen

[1]) Normung v. Schädlingsbekämpfungsmitteln in England. Pflanzenschutz u. Schädlingsbek. 1934, 147.

[2]) Parfentjew, I. A., Die Bekämpfung der Pflanzenschädlinge in den Ver. Staaten v. Nordamerika. Pflanzenbau **6**, 1930, 239.

[3]) Hurt, R. H., and Schneiderhan, F. J., Calcium sulphide for the control of apple and peach diseases. Virginia Agr. Exp. Stat. Techn. Bull. **36**, 1929.

jedoch Kalziumsulfid wegen seiner geringen ätzenden Eigenschaften als Ersatz für Schwefelkalk- und Kupferkalkbrühe.

Die Regenbeständigkeit (Haftfähigkeit) eines Spritzbelages von Schwefelkalkbrühe ist größer als diejenige von Schwefelstäubemitteln oder wäßrigen Schwefelsuspensionen[1]). Zur weiteren Erhöhung der Haftfähigkeit dienen Leim, Gelatine, Kaseinkalk, Natriumsilikat, Öle, Blutalbumin, Magermilch[2]). Kaseinkalk soll nach Goodwin und Martin[3]) nicht wesentliche Mengen überschüssigen Kalks enthalten, da dieser die Schwefelkalkbrühe entwertet.

Die Wirkungsweise der Schwefelkalkbrühe ist noch nicht geklärt. Die insektizide Wirkung beruht nach Wardle und Buckle[4]) darauf, daß Polysulfide eine große Affinität zum Sauerstoff haben, der bei der Anwendung den Schädlingen entzogen wird. Die Wirkung wird von Tartar[5]) durch die Fähigkeit der Brühe, wachsige Ausscheidungen zu lösen und der Abscheidung von freiem Schwefel erklärt. Die Ansicht Tartars, daß Absonderungen von Schwefelwasserstoff bedeutungslos seien, teilt Hollrung[6]) nicht. Die vielfach vertretene Meinung, daß die Wirkung besonders bei tierischen Schädlingen auf der Alkalität beruhe, dürfte nur dann zutreffend sein, wenn die Schädlinge bei der Spritzung von der Brühe getroffen werden, da nach Untersuchungen von Young[7]) die Brühe bald nach der Spritzung bereits pH 6—7 aufweist. Die fungizide Wirkung ist nach Ansicht von Goldsworthy[8]) eine reine Schwefelwirkung, die dadurch zustande kommt, daß die Polysulfide innerhalb der Zelle zu elementarem Schwefel oxydiert werden.

Die Schwefelkalkbrühe wird als Fungizid zur Frühjahrs- und Sommerspritzung in erster Linie zur Bekämpfung der Kräuselkrankheit des Pfirsichs *(Exoascus deformans)*, des amerikanischen Stachelbeermehltaus *(Sphaerotheca mors uv.)*, der Braunfleckenkrankheit der Tomate *(Cladosporium fulvum)*, des Hopfenmehltaus *(Sphaerotheca humuli)* u. a. Mehltaupilze verwendet. Gegen Mehltaupilze an Zierpflanzen empfiehlt sich die Anwendung meist nicht, da die Brühe Spritzflecke hinterläßt, die den Marktwert herabsetzen können. Auch gegen die Schrotschußkrankheit des Steinobstes *(Clasterosporium capophillum)*[9]) und gegen Schorf an Pfirsich *(Cladosporium capophilum)* hat sich die Schwefelkalkbrühe als wirksam erwiesen.

---

[1]) Wisconsin Stat. Bull. **420**, 1931, 18.

[2]) Goodwin, W., und Martin, H., The chemical effect of the addition of a „spreader" to the mixed lime sulfur lead arsenate spray. Journ. agr. Sci. **15**, 1925, 476.

[3]) Yates, W. W., A study of the effect of accessory substances on the adherence of lime sulphur spray to the integuments of pine leaf scale, *Chionaspis prinifoliae*. Journ. Econ. Entom. **26**, 1933, 989.

[4]) Wardle, R. A., and Buckle, Ph., The principles of insect control. Manchester 1923.

[5]) Tartar, H. V., On the valuation of lime-sulfur as an insecticide. Journ. Econ. Entom. **7**, 1914, 463—467.

[6]) Hollrung, M., Die Mittel zur Bekämpfung der Pflanzenkrankheiten. 3. Aufl. Berlin. 1923, S. 166.

[7]) Young, H. C., The toxity property of sulphur. Ann. of Missoury Bot. Garden **9**, 1922, 403—435.

[8]) Goldworthy, M. C., The fungicidal action of liquid lime sulphur. Phytop. **18**, 1928, 355—360.

[9]) Faës, H., Staehelin, M., et Bovey, P., Les traitements effectués contre les parasites des arbres, fruitiers, insectes et champignons en 1930—1931. Landw. Jahrb. Schweiz. **47**, 1933, 17—76.

Als Insektizid findet die Schwefelkalkbrühe Anwendung zur Bekämpfung von Schildläusen, Blattläusen, Psylla, Blutlaus, Spinn- und Gallmilben und vor allem gegen die Kräuselkrankheit (Kurzknotigkeit, Akarinose) der Weinrebe. Gegen Blattläuse, Schildläuse und Psylla ist sie aber durch Obstbaumkarbolineum u. a. Ölemulsionen, die eine wesentlich bessere Wirkung zeigen, zurückgedrängt worden.

Bei der Winterbehandlung zur Bekämpfung von Moosen und Flechten an Obstbäumen wird der Schwefelkalkbrühe meist auf 100 l Spritzbrühe 1 kg Eisensulfat zugesetzt. Neuerdings ist auch versucht worden, bei den Sommerspritzungen Eisensulfat, und zwar 100 g auf 100 l, hinzuzufügen.[1])

Nachdem in Amerika schon seit Jahrzehnten die Schwefelkalkbrühe auch zur Bekämpfung von Fusikladium angewendet worden ist, wird sie seit einigen Jahren auch in Europa an Stelle der Kupferkalkbrühe bei den Nachblütenspritzungen mehr und mehr zur Bekämpfung dieser Krankheit verspritzt. Allerdings hat sich die Schwefelkalkbrühe als weniger wirksam als die Kupferkalkbrühe erwiesen, doch zeichnen sich die mit Schwefelkalkbrühe behandelten Äpfel und Birnen durch besonders glatte Schale und schöne Färbung aus. Die bisher angestellten Versuche, die Wirksamkeit der Schwefelkalkbrühe durch Erhöhung der Haftfähigkeit zu steigern, indem man Kaseinkalk, Seife u. a. Stoffe zusetzte, haben bisher noch keinen durchschlagenden Erfolg gehabt. Die Beobachtungen in Amerika, daß durch Zusatz von Bleiarsenat die Wirkung der Schwefelkalkbrühe gegen Fusikladium verbessert werden kann, konnten verschiedentlich auch bei Versuchen in Europa bestätigt werden.[2]) Dabei ist die Frage noch offen, ob es sich nur um eine Verbesserung der Haftfähigkeit handelt oder ob beim Zusatz von Bleiarsenat fungizid besonders wirksame Verbindungen entstehen.

An Stelle der Schwefelkalkbrühe ist vielfach Kaliumpolysulfid oder Schwefelleber verwendet worden. Es ist eine gelbbraune oder gelbgrüne, alkalische, ätzende, in Wasser leicht lösliche Masse. Sie besteht aus Polysulfiden, Sulfiden, Thiosulfaten und Sulfaten der Alkalien. Wirksame Verbindungen sind die Polysulfide. Die Herstellung der Mittel erfolgt nach verschiedenen Verfahren. Kaliumschwefelleber erhält man durch Zusammenschmelzen von 1 Teil Schwefel mit 2 Teilen trockenem K_2CO_3 oder durch Eindampfen eines Gemisches von 10 Teilen K_2CO_3, 4 Teilen Schwefel und 3 Teilen Wasser zur Trockne. Nach englischen Vorschriften soll nur Kalischwefelleber für den Pflanzenschutz mit 42—45% Schwefel benutzt werden; ein brauchbares englisches Präparat enthielt 28% Polysulfid-, 9% Monosulfid-, 9% Thiosulfat- und 2% Sulfatschwefel. Schwefelleber wird als Sommerspritzmittel 0,2—0,4%, als Winterspritzmittel 3—5% verwendet. Das Mittel hat jedoch gegenüber der Schwefelkalkbrühe den Nachteil, daß es leicht Verbrennungen hervorruft und noch geringere Haftfähigkeit hat. Die gleichen Mängel haften den Natrium- und Ammoniumpolysulfiden an. Ein besonders gut haftendes und befriedigend wirkendes Mittel stellten

[1]) Erni, W., Bekämpfung der Schrotschußkrankheit und tierischen Schädlinge der Steinobstbäume. Schweiz. Ztschr. f. Obst- u. Weinbau **39**, 1930, 35—38.

[2]) Loewel, E. L., Der augenblickliche Stand der Mittelfrage in der Fusicladiumbekämpfung im niederelbischen Obstbaugebiet. Gartenbauwiss. **8**, 1934, 125—134.

Newton und Hastings[1]) durch Mischen einer Lösung von Kaliumpolysulfid und Kaliumresinat (harzsaurem Kalium) her.

Bariumpolysulfid zeigt in erster Linie fungizide und nur in geringem Maße insektizide Wirkung. Es ist nach verschiedenen Verfahren z. B. durch Zusammenschmelzen von Schwerspat oder Bariumoxyd mit Kohle und Schwefel bei hoher Temperatur erhältlich. Auf nassem Wege scheint man zu Präparaten mit weniger Polysulfidschwefelgehalt zu gelangen. Die Produkte stellen in Wasser leicht lösliche Gemische von Bariumpolysulfid, Bariumsulfid und Bariumthiosulfat vor, von denen das erste wertbestimmend ist. Ihre pulverförmige Beschaffenheit gilt als Vorteil gegenüber den flüssigen Schwefelkalkstammbrühen. Ein Präparat mit verhältnismäßig viel Polysulfidschwefel (25% und mehr) ist Solbar von der I. G. Farbenindustrie A.-G., Leverkusen. Das Mittel läßt beim Lösen von der Herstellung herstammende Kohle zurück. Es findet hauptsächlich Verwendung für die Bekämpfung des amerikanischen Stachelbeermehltaus und der Kräuselkrankheit der Rebe, und zwar als Sommerspritzmittel 1%ig, als Winterspritzmittel 3—5%ig.

Wegen der umständlichen Herstellung der Schwefelkalkbrühe werden in Amerika vielfach die „self-boiled lime sulfur"-Brühen angewendet. Da diese Brühen geringere Wirkung und geringere Haltbarkeit als die Schwefelkalkbrühe zeigen und außerdem leicht Verstopfungen der Spritzgeräte hervorrufen, haben sie in Europa keine weitere Verbreitung gefunden. In Amerika werden sie aber, weil sie dort weniger Verbrennungen als die Schwefelkalkbrühe hervorrufen, vielfach heute noch verspritzt. Self-boiled lime sulfur bereitet Husz[2]), indem er 14,5 kg frischgebrannten Kalk in 20—25 l Wasser löst und dabei allmählich die ebenfalls in Wasser zu einem Brei verrührten 14,5 kg Schwefelpulver zusetzt. Wichtig ist dabei der rechtzeitige Abbruch der chemischen Vorgänge durch Wasserzugabe, die nach 5 Minuten erfolgen soll, sobald die Farbe des Schwefels ins Braune übergeht; die gesamte Arbeit soll nur 15—20 Minuten in Anspruch nehmen. Die Stammlösung wird auf 750 l verdünnt und sofort verbraucht.

Eine Schädigung der Pflanzen durch Anreicherung des Schwefels im Boden ist nicht zu befürchten. Stäubeschwefel verursacht zwar ein Brennen in den Augen, und es empfiehlt sich daher, bei der Anwendung eine Schutzbrille zu tragen; ernstliche gesundliche Schäden werden aber durch schwefelhaltige Mittel bei Menschen und Tieren nicht verursacht. Wenn auch im allgemeinen durch schwefelhaltige Mittel nur geringe Schäden (Verbrennungen an Pflanzen) hervorgerufen werden, so gibt es doch auch Fälle, in denen kupferhaltige Mittel besser als schwefelhaltige ertragen werden. So sind folgende Stachelbeersorten gegen Schwefel sehr empfindlich und werfen oft nach der Behandlung mit solchen die Blätter ab: Antagonist, Drums Major, Früheste von Neuwied, Früheste Gelbe, Gelbe Riesenbeere, Große Gelbe, Grüne Edelbeere, hellgrüne Samtbeere, Langley Gage, Leader, Macherauchs Sämling, Maurers Sämling, Rote Eibeere, Runde Gelbe. Auch an Pfirsichen zeigen sich leicht Schädigungen

[1]) Newton, W., and Hastings, R. J., A new sulphur-resin spray. Scientific Agric. Ottawa **11**, 1930, 26—28.

[2]) Husz, A., (Einige Worte zum Spritzen unseres Steinobstes.) Növényvédelem **5**, 1929, 21—22 (ung.).

nach Behandlung mit schwefelhaltigen Mitteln. Nach Kotte[1]) sind Schäden an folgenden Apfelsorten durch Schwefelkalkbrühe beobachtet worden: Ontario-Apfel, Danziger Kantapfel, Rhein-Winterrambour, Transparent von Croncel, Berlepsch Renette, außerdem auch an Diels Butterbirne. Loewel[2]) berichtet über Verbrennungsschaden durch Schwefelkalkbrühe an Lord Grosvenor. Unter besonderen Verhältnissen treten aber auch an anderen Pflanzen bei Anwendung von schwefelhaltigen Mitteln Verbrennungen auf. Nach Wallace[3]) unterscheiden sich die durch Schwefelkalkbrühe verursachten Verbrennungen von denen durch kupferhaltige Mittel hervorgerufenen insofern, als sie sich bald nach der Spritzung zeigen, während Verbrennungen durch Kupfer oft erst nach Wochen sichtbar werden. Verbrennungen durch Schwefelkalkbrühe werden ebenfalls durch Verletzungen an Blättern, durch Schorfflecke, Stichstellen von Insekten usw. begünstigt. Schlecht ernährte Bäume werden stärker als gut ernährte geschädigt. Schädigungen bei Vorblütenspritzungen äußern sich darin, daß die Spitzen der kleinen Blättchen braun werden. In schweren Fällen werden ganze Blättchen verbrannt und die Entwicklung der Blütenknospen gehemmt. An älteren Blättern zeigen sich bei Verbrennungen durch Schwefel kleine Flecke über die Blattfläche verteilt oder auch unregelmäßig geformte braune Stellen.[4]) Nach Kotte[5]) äußern sich Verbrennungen durch Schwefelkalkbrühe bei einzelnen Sorten in verschiedener Weise. Bei der Sorte Ontario haben die Flecken ein ähnliches Aussehen wie bei Verbrennungen durch Kupferkalkbrühe, während bei der Berlepsch Renette und beim Danziger Kantapfel kupferrote bis braune Färbung der Blattoberseite zu beobachten ist. Im allgemeinen nimmt man an, daß durch höhere Temperaturen Verbrennungen durch schwefelhaltige Mittel begünstigt werden. Nach Howlett und May[6]) beginnt bei 26,5° C die Gefahr der Verbrennung durch schwefelhaltige Mittel. Kotte gibt an, daß im Bodenseegebiet die Schäden durch Schwefelkalkbrühe zunehmen, wenn bei heißem Wetter gespritzt wird. Wenn die Temperaturen sich 30° C nähern, kann nach seiner Ansicht Schwefelkalkbrühe gefährlich werden. Dutton[7]) konnte in manchen Fällen diese Feststellungen bestätigen, in anderen Fällen wurden bei Temperaturen von 35° C keine, bei bedeutend niedrigeren Temperaturen (4—5° C) starke Verbrennungen beobachtet. Die hohe Temperatur schadete nicht, weil vor der Behandlung längere Zeit trockene Witterung herrschte und die Luftfeuchtigkeit nur gering war. Im zweiten Falle war dagegen die Luftfeuchtigkeit sehr hoch. Die Schäden durch Schwefelkalkbrühe sind abhängig von der Stärke der verwendeten Brühe. Nach Howlett und May[8]) wurde nach

[1]) Kotte, W., Spritzmittelschäden im Obstbau. Gartenbauwiss. **5**, 1931, 525—540.

[2]) Loewel, E. L., Der augenblickliche Stand der Mittelfrage in der Fusicladiumbekämpfung im niederelbischen Obstbaugebiet. Gartenbauwiss. **8**, 1934, 125—134.

[3]) Wallace, E., Spray injuries induced by lime-sulfur preparations. Corn. Un. Exp. Stat. Bull. **288**, 1910.

[4]) Dutton, W. C., Spray injuries I u. II. Michigan Exp. Stat. Spec. Bull. **218** u. **219**, 1932.

[5]) Kotte, W., Spritzmittelschäden im Obstbau. Gartenbauwiss. **5**, 1931, 525—540.

[6]) Howlett, F. S., and May, E., The relation of lime sulfur to the abscission of young apples. Phytop. **19**, 1929, 1001—1007.

[7]) Dutton, W. C., Spray injuries I u. II. Michigan Exp. Stat. Spec. Bull. **218** u. **219**, 1932.

[8]) Howlett, F. S., and May, E., The relation of lime sulfur to the abscission of young apples. Phytop. **19**, 1929, 1001—1007.

Anwendung von Brühen von 1 : 40 und 1 : 60 (Schwefelkalkbrühe 32—33° Baumé) bei den Apfelsorten Ensee und Grimes ein Teil der Früchte abgeworfen, bei Schwefelkalkbrühe 1 : 100 jedoch nicht mehr.

Schwefelkohlenstoff, CS_2, wird durch Einwirkung von Schwefeldampf auf glühende Kohle gewonnen. Zur Schädlingsbekämpfung benutzt man rohen, wegen geringen Gehaltes an organischen Schwefelverbindungen und gebundenem Schwefelwassserstoff gelbgefärbten, unangenehm riechenden Schwefelkohlenstoff mit dem spezifischen Gewicht von etwa 1,293. Reiner Schwefelkohlenstoff, farblos, ohne widerlichen Geruch, zeigt das spezifische Gewicht 1,2684 und den Siedepunkt 46,5° C. Schwefelkohlenstoff entzündet sich schon an 180° heißen Flächen und gibt mit Luft explosive Dämpfe. Nach White[1]) ist schon Luft mit 1,1% Schwefelkohlenstoff, nach Berl und Fischer[2]) Luft mit 2,2% Schwefelkohlenstoff explosiv. Schwefelkohlenstoff wirkt eingeatmet und beim Eindringen in die Haut giftig. Bei akuter Vergiftung erzeugt er Benommenheit, Schlaffheit, Unempfindlichkeit, Erlöschen der Reflexe, Bewußtlosigkeit, bei chronischer Vergiftung Kopf- und Gliederschmerzen, Muskelschwäche, Lähmungen, Gefühllosigkeit, Übelkeit, Darmstörungen, Abmagerung, Störungen des Sehvermögens, des Geruchs und Geschmacks, Neuritis, Gedächtnisschwäche, Geisteskrankheiten. Vgl. die Berichte von Voitel[3]) und Kötzing.[4])

Schwefelkohlenstoff wird in erster Linie zur Vertilgung von Insekten im Boden und auch von Nagetieren verwendet (S. 191). Zur Bekämpfung des ungleichen Borkenkäfers *(Xyleborus dispar F.)* werden mit Schwefelkohlenstoff getränkte Watteflöckchen tief in das Borloch hineingeschoben und dann mit Kitt, Lehm, Wachs u. dgl. sofort geschlossen.[5]) Blausieb *(Zeuzera pyrina)* und Weidenbohrer *(Cossus cossus)* können durch Einspritzungen von Schwefelkohlenstoff in die Bohrgänge vernichtet werden. Vorräte können ebenso wie Reben in besonderen Desinfektionskästen mit Schwefelkohlenstoff entseucht werden.[6])

Zur Verlangsamung seiner ziemlich schnell erfolgenden Verdunstung sind Mischungen von Schwefelkohlenstoff mit anderen Stoffen wie Nitrobenzol (Horlin), Tetrachloräthan (Sulfoergethan), Naphthalin (Hetrochin), Fischtran (Natol) im Handel erschienen, doch scheinen damit beträchtliche Wirkungssteigerungen nicht erreicht zu werden.[7]) Auch das in konzentrierter, dunkelroter

[1]) White, A. G., Grenzen für die Fortpflanzung der Flamme in Dampfluftmischungen. Journ. Chem. Soc. London **121**, 1922, 1244—1270; 2561—2577; Ref. Chem. Zbl. 1922, III, 1319; 1923, III, 1338.

[2]) Berl, E., und Fischer, H., Untersuchungen an explosiblen Gas- und Dampfluftgemischen. Ztschr. f. Elektrochemie **30**, 1924, 29—35; Ref. Chem. Ztrbl. 1924, I, 1158—1159.

[3]) Voitel, Zentralbl. Gewerbehygiene Unfallverhütung **16**, 56; Ref. Chem. Ztrbl. 1929, I, 2442.

[4]) Kötzing, K., Chronische gewerbliche Schwefelkohlenstoffvergiftung. Samml. v. Vergiftungsfällen **4**, Abt. A, 1933, 251—254; Ref. Chem. Ztrbl. 1934, I, 1521.

[5]) Schneider-Orelli, O., Die Bekämpfung des ungleichen Borkenkäfers *(Anisandrus dispar)* an Obstbäumen mittelst Schwefelkohlenstoff. Ztschr. f. angew. Entom. **4**, 1917, 147—148.

[6]) Hollrung, M., Die Mittel zur Bekämpfung der Pflanzenkrankheiten. 3. Aufl. Berlin 1923, S. 132.

[7]) Börner, C., und Thiem, H., Neuere Mittel zur Reblausbekämpfung. 1. Das Vernichtungsverfahren mittels Tetrachloräthangallerte (Ergethan). 2. Die Schutzbehandlung mittels Grethers Sulfoergethan. 3. Die Reblausbekämpfung mittels Horlin. Mitt. d. Biol. Reichsanst. **21**, 1921, 167—181.

Lösung in den Handel gebrachte, mit CO_2 und H_2O des Bodens CS_2 und H_2S gebende Kaliumsulfokarbonat (Kaliumtrithiokarbonat), K_2CS_3, sowie das farblose, sehr leicht wasserlösliche, ebenfalls Schwefelkohlenstoff liefernde Kaliumxanthogenat, $CS(OC_2H_5)$ SK, haben trotz guter Wirksamkeit keine größere Bedeutung gefunden. Viel verwendet wird ein Gemisch von Schwefelkohlenstoff mit dem Seifenpräparat „Sapikat" im Verhältnis 4 : 1. Der sog. „mischbare Schwefelkohlenstoff" besteht aus 40,5% Schwefelkohlenstoff, 49,5% Rhizinusöl, 2,2% KOH, 5,1% Alkohol und 2,7% Wasser. Eine gegen verschiedene Schädlinge wirksame und auch haltbare Schwefelkohlenstoffemulsion wird nach Lipp[1]) durch portionsweise Zugabe von 50 g pulverisiertem Harz zu 135 ccm 7% warmer Natronlauge bereitet; dazu fügt man 450 ccm heißes Wasser, bewegt bis zur Lösung des Harzes, gibt weiter 50 ccm Ölsäure hinzu, kühlt ab und vermischt 3 Teile der Seifenlösung mit 7 Teilen Schwefelkohlenstoff. Die Mischung läßt sich auch kalt herstellen. Schwefelkohlenstoff mit CO_2 (2 : 9) kann nach Stracener[2]) gegen Schädlinge in lagerndem Reis verwendet werden. Diese Mischung ist nicht brennbar.

5. Phosphor und Phosphide

Phosphor, P, wird als farbloser („gelber") Phosphor zur Schädlingsbekämpfung verwendet. Sein Schmelzpunkt liegt bei 45,5°, sein Siedepunkt bei 290°, sein spezifisches Gewicht beträgt 1,83. Er ist in Wasser nicht, in Alkohol und Äther wenig, in fetten Ölen mehr und in Schwefelkohlenstoff leicht löslich. An der Luft entzündet er sich schon bei 60°, d. h. 15° über dem Schmelzpunkt. Lösungen von Phosphor, die auf großen porösen brennbaren Oberflächen verdunsten, geben daher leicht zu Selbstentzündungen Veranlassung.

Seine Anwendung findet Phosphor in Mischungen mit Fett, Talg, Ölen, Sirup, Mehl, Fischen usw., oft unter Zusatz besonderer Lockstoffe (z. B. Anisöl) als Brei, Paste (Latwerge) oder Pillen. Der so nach zahlreichen Rezepten[3]) bereitete Giftköder wird gegen Nagetiere[4]) (Ratten, Wühlmaus, Feldmaus usw.), gegen Krähen[5]) (eingefüllt in leere Hühner- oder künstliche Porzellaneier als sog. „Kräheneier"), gelegentlich auch gegen Gewächshausschädlinge (Grillen, Schaben usw.) benutzt.

---

[1]) Lipp, J. W., An improved carbon disulfide emulsion for the control of larvae of the japanese beetle and other insects. Journ. Econ. Entom. **20**, 1927, 801—805.

[2]) Stracener, Ch. L., Insects of stored rice in Louisiana and their control. Journ. Econ. Entom. **27**, 1934, 767—771.

[3]) Reichsgesundheitsamt, Die Bekämpfung der Ratten und Hausmäuse. Merkbl. des Reichsgesundheitsamtes. Springer, Berlin 1930 (4. Aufl.); Neumark, E., u. Heck, H., Über Rattenvertilgungsmittel. Ztrbl. f. Bakteriol. I. Abt. **87**, 1921, 39; Koller, R., Das Rattenbuch. M. u. H. Schaper, Hannover 1932; Schander, R., u. Götze, G., Über Ratten und Rattenbekämpfung. Ztrbl. f. Bakteriol. II. Abt. **81**, 1930, 260—284, 335—367, 481—501.

[4]) Saling, Th., Rattenbüchlein. Deleiter, Dresden 1928; Schwartz, M., Die Rattenvertilgung als öffentliche Angelegenheit. Desinfektion **7**, 1922, Heft 4; Korff, G., Mittel zur Bekämpfung der Feldmäuse. Prakt. Blätter für Pflanzenschutz **3**, 1925, 25.

[5]) Baunacke, W., Die Mittel zur Vertilgung von Krähen und anderen Rabenvögeln. Die kranke Pflanze **6**, 1929, Beilage: Merkbl. Nr. 7.

Phosphide des Kalziums, Zinks und Aluminiums haben in der Schädlingsbekämpfung Verwendung gefunden. Das an der Luft leicht Phosphorwasserstoff, PH_3, abgebende Kalziumphosphid, Ca_3P_2, ist zur Durchgasung von Nagetierbauen[1]) (Ratten, Wühlmaus usw.) sehr brauchbar; aus hygienischen Bedenken ist jedoch die Anwendung in Gebäuden verboten und selbst die Anwendung im Freien eingeschränkt.[2]) Das als „Fosfolon“ [3]) in leicht handlicher Form hergestellte Kalziumphosphid hat zudem gegen Bodenschädlinge (Werren, Drahtwürmer, Engerlinge) keine zufriedenstellende Brauchbarkeit gezeigt. Das an der Luft beständige Zinkphosphid, Zn_3P_2, kommt als schwarzes Phosphidpulver[4]) zur Selbstherstellung von Giftködern in den Handel oder wird als Phosphor- oder Phosphidgetreide[7]) geliefert, es hat demnach eine Luftbeständigkeit, die eine Anwendung als Fraßgift (PH_3-Entwicklung durch die Magensäure) gegen Nager gestattet. Als leicht angefeuchteter, gut streufähiger Bruchreis-Phosphidköder[4, 5]) hat Zinkphosphid gegen Maulwurfsgrillen, als Johannisbrotschrot-Phosphidköder gegen Wühlmaus[4, 6]) ausgedehnte Anwendung gefunden, stieg doch der Verbrauch von Zinkphosphid gegen Wühlmaus im Regierungsbezirk Kassel von 20 kg (1932) auf 650 kg (1934) und betrug der Verbrauch des Mittels 1934 in Italien gegen Maulwurfsgrillen 25 t.[7]) Als Aluminiumphosphid, AlP, hat sich noch ein den Kornkäfer nebst Brut im Getreide sicher abtötendes deutsches Handelspräparat[8]) durchgesetzt, das unter Beachtung der notwendigen Vorsichtsmaßregeln[9]) gefahrlos angewendet werden kann und daher unter erleichterten gesetzlichen Bestimmungen[9]) in Deutschland benutzt wird.

Die dem Phosphor eigene leichte Selbstentzündlichkeit sucht man durch Zusatz von Fetten und Ölen weitgehend zu unterbinden, Beistoffe, die auch eine zu schnelle Oxydierung und Entgiftung der Phosphorköder verhindern. Auch bei Aluminiumphosphid liegen die bei Kornkäferbegasungen erhaltenen PH_3-Konzentrationen (0,0056 Vol.%) weit unter der für Phosphorwasserstoff bestehenden unteren Explosionsgrenze (1,79—1,89 Vol.%), so daß bei sachgemäßer Arbeit Explosionen nicht zu befürchten sind.[9])

---

[1]) Piepenburg, A., Mittel zur Wühlmausbekämpfung. Die Gartenwelt **33**, 1929, 540.

[2]) Verordnung über die Verwendung von Phosphorwasserstoff zur Schädlingsbekämpfung vom 6. April 1936 (RGBl. I, 360).

[3]) Rebmann, O., Über ein neues Schädlingsbekämpfungsmittel (Fosfolon). Ztschr. f. Gesundheitstechnik u. Städtehygiene **25**, 1933, 279—284; Mayer, K., Beitrag zur Kenntnis von Fosfolon als Schädlingsbekämpfungsmittel. Ebenda **26**, 1934, 377—384.

[4]) Trappmann, W., Erprobte Mittel gegen tierische Schädlinge. Flugblatt **165—169** der Biol. Reichsanst.; Merkblatt Nr. **8/9** des Deutschen Pflanzenschutzdienstes.

[5]) Malenotti, E., Ergebnisse in der Bekämpfung der Maulwurfsgrille in Italien. Verhandlungen d. Dtsch. Ges. f. angew. Entom. Sitzungsber. 8. Jahresvers. Berlin 1931, S. 45.

[6]) Meyer-Hermann, K., Rumetan-Johannisbrotschrot, ein brauchbares Mittel zur Wühlmausbekämpfung. Nachrichtenbl. f. d. Dtsch. Pflanzenschutzdienst **15**, 1935, 28—29 (vgl. auch Dtsch. Landw. Presse **62**, 1935, 181).

[7]) Chem. Ind. 1936, 51 (zit. nach Peters, G., Chemie und Toxicologie der Schädlingsbekämpfung. Stuttgart 1936).

[8]) Laue, G., Der Phosphorwasserstoff in der Schädlingsbekämpfung. Ztschr. f. hygien. Zool. u. Schädlingsbek. **29**, 1937, 275—280.

[9]) Freyberg, W., Anleitung zur Anwendung der Delicia-Kornkäferbegasung (Phosphorwasserstoff). Eigenverl. E. Freyberg, Chem. Fabrik Delitia, Delitzsch II. Aufl. 1938.

Mit der Giftwirkung des Phosphors[1]) hat man, da nach der Erfindung der Phosphorstreichhölzer im Jahre 1833 der Giftstoff überall zugänglich war und zu sehr vielen Mord- und Selbstmordfällen Gelegenheit bot, sich ausreichend beschäftigen können. Die Giftwirkung hat man durch Bildung von phosphoriger oder Phosphorsäure oder Phosphorwasserstoff oder durch übermäßige Ozonisierung des Blutsauerstoffs erklärt. Der Phosphor wird als Dampf oder in Wasser oder durch das Körperfett gelöst und vom Blut aufgenommen. Nach Fröhner ist Phosphor ein heftiges Stoffwechsel- und Zellgift, das hochgradigen Zerfall des Zelleiweißes und Umwandlung der Zellbestandteile namentlich der Drüsenzellen in Fett bewirkt.

Als Krankheitssymptome verursachen Phosphor und Phosphorwasserstoff Zittern, Mattigkeit, Übelkeit, Erbrechen (leuchtender und knoblauchartig riechender Massen), Schwindel, Kopf- und Leibschmerzen, Durchfall, beschleunigten Puls und sinkenden Blutdruck, bei schweren Fällen: Atemnot, Lungenödem, Herzschwäche und Tod. Letzterer tritt trotz großer Einzelgaben oft erst nach Tagen ein. Die Wirkung wird daher als schleichend bezeichnet, eine Annahme, die nicht allgemein ist. Neben Blutveränderung sind bei chronischen Vergiftungen in den Kiefern und Zähnen Nekrosen, Knochenumbildungen und Schrumpfungen der Niere und Leber beobachtet. Als Gegengabe sind Brechmittel ($CuSO_4$) oder oxydierende Mittel ($KMnO_4$, H_2O_2, $Co(NO_3)_2$, auf keinen Fall phosphorlösende Stoffe (Fette, Öle, Milch) zu verabreichen.

Die letale Dosis für „gelben" P bei Menschen wird mit 0,1—0,5 g angegeben. Je nach Widerstandsfähigkeit der Personen haben allerdings auch 0,05 g schon zum Tode und 0,3—0,5 g nur zu leichten Erkrankungen geführt.[1]) Der Tod tritt meist nach 2—3 Tagen, oft innerhalb 7, vereinzelt erst nach 12 bis 15 Tagen sein. Nach dem Arzneibuch für das Deutsche Reich beträgt die zulässige größte Einzelgabe 0,001 g, die größte Tagesgabe 0,005 g. Vergiftungen durch phosphorhaltige Schädlingsbekämpfungsmittel dürften beim Menschen — abgesehen von Selbstmorden — kaum vorgekommen sein. Da der widerliche knoblauchartige Geruch abschreckt, werden die Phosphorköder daher als besonders geeignet für die Rattenbekämpfung gehalten.[2])

Die letale Dosis für PH_3 bei Menschen wird mit 0,01 mg im Liter bei sechsstündiger Einwirkung und von 0,1 Vol.% bei einstündiger Einwirkung angegeben. Die Möglichkeit einer Schädigung des Menschen bei Verwendung von PH_3 zur Schädlingsbekämpfung ist demnach leicht gegeben; es bedarf schon besonderer Anwendungsmethoden und -vorschriften, um diese Gefahr, wie bei dem Aluminiumphosphid, zu bannen.[3])

Die letale Dosis für P bei Nutztieren beträgt nach Raebiger[4]) für

---

[1]) Lewin, L., Gifte und Vergiftungen. Stilke, Berlin 1929; Fröhner, E., Lehrbuch der Toxikologie für Tierärzte. Stuttgart 1927; Flury, F., Über Phosphorwasserstoff. Anzeiger f. Schädlingskunde **13**, 1937, 26—28.

[2]) Schwartz, M., Die Rattenvertilgung als öffentliche Angelegenheit. Desinfektion **7**, 1922, Heft 4.

[3]) Laue, G., s. S. 433; Freyberg, W., s. S. 433.

[4]) Koller, R., Das Rattenbuch. Hannover 1932.

Pferde und Rinder 0,5 g, für Schafe, Schweine und Hunde: 0,05—0,2 g, für Katzen und Geflügel: 0,01—0,03 g. Der für den Menschen widerliche Knoblauchgeruch schreckt Haustiere nicht in gleicher Weise ab, denn eine große Zahl von Verlusten liegen vor, bei denen Haustiere aller Art (Pferde, Kühe, Schweine, Hunde, Geflügel usw.) — oft auf der Weide — durch freiliegende oder unsachgemäß ausgelegte Phosphorlatwerge vernichtet wurden.[1])

Auf die Nager wirkt der Knoblauchgeruch anlockend, wenn der Phosphorgehalt nicht über 4% P steigt; weniger als 2% sind nicht wirksam. Mit zunehmendem Körpergewicht steigt die Widerstandsfähigkeit der Nager. Als letale Dosis werden für Phosphorzink 0,03—0,05 g je 100 g Rattengewicht, für Phosphor 0,04—0,05 g je 100 g angegeben.[2]) Phosphorlatwerge in größerer Menge bleibt auch bei offener Büchse ziemlich lange haltbar, während sie, in kleinen Ködern verteilt, recht schnell durch Oxydation unwirksam wird.[2]) Die Phosphorpräparate verändern sich im Tierkörper sofort, so daß die an ihnen eingegangenen Nager keine Gefahr mehr für Niederwild (Füchse) und Raubvögel darstellen.[3])

6. Fluorverbindungen

α) Geschichte der Anwendung der Fluormittel

Alle Untersuchungen und praktischen Anwendungen von Fluormitteln als Insektizide[4]) sind in Richtung des Arsenersatzes vorgenommen: man kannte die Gefährlichkeit der Arsenpräparate für Mensch und Nutztiere und suchte in den Fluorverbindungen gleich wirksame, jedoch hygienisch unbedenklichere Mittel.

Die erste nachweisliche Anwendung fanden Fluorverbindungen als Natriumsilicofluorid zur Insektenbekämpfung im Jahre 1896 in England[5]); ein britisches Patent (Nr. 8236) sah die Verwendung von Fluormitteln im gleichen Jahr bereits gegen den Kartoffelkäfer vor. Natriumfluorid wurde erstmalig 1915 gegen Küchenschaben (Marlatt), 1916 gegen Ameisen (Gibson), 1917 gegen Geflügelläuse (Bishopp und Wood), 1923 gegen Ohrwürmer (Fulton), 1924 gegen Heuschrecken und Erdraupen (Ripley) angewandt. Die Versuche hatten die Brauchbarkeit der Fluoride als Spritz- und Stäubemittel nicht gebracht, man griff daher auf die Fluorsilikate zurück. Vom Jahre 1924 an beginnt, vornehmlich in USA., die lange Reihe der Untersuchungen, bei denen insbesondere Natriumsilicofluorid, Bariumsilicofluorid und Kryolith verwendet und in vielfachen Versuchen miteinander und mit Arsenmitteln verglichen wurden.[6]) Der Umfang dieser Untersuchungen ist aus der monographischen Literaturbearbeitung von R. H. Carter[7]) zu ersehen, die über 600 Titel berücksichtigt. Inzwischen haben sich fluorhaltige Insektizide in die Praxis eingeführt, sie werden in Deutschland vielfach zur Ungezieferbekämpfung, jedoch nur in beschränktem Umfange im Pflanzen-

[1]) Fröhner, E., Lehrbuch der Toxikologie für Tierärzte. Stuttgart 1927.

[2]) Schander, R., u. Götze, G., s. S. 432, Fußnote 3.

[3]) Stadie, R., Über die direkte und indirekte Wirkung der Mäusevernichtungsmittel auf Vögel. Ber. Ver. schles. Ornithologie **18**, 1933, 14—19.

[4]) Vgl. die Zusammenstellungen von Martin, H., Trappmann, W., zit. S. 382.

[5]) Metcalf, C. L., s. S. 380.

[6]) Delage, B., Travaux récents sur les insecticides et anticryptogamiques. Revue de Phytopharm. Ann. Agron. **1**, 1931, 3 Abb.

[7]) Carter, R. H., The fluorine compounds as insecticides. A monogr. with annotated bibliography (1898—1934). U. S. Dept. Agric., Bur. of Entom. Washington 1937.

schutz verwendet[1]), sie haben aber im Ausland für den Pflanzenschutz eine große Bedeutung erlangt, ohne jedoch die Vorherrschaft der Arsenmittel brechen zu können. Immerhin wurden nach Roark[2]) im Jahre 1934 in USA. 4000000 pds. Natriumfluorid verbraucht.

β) Allgemeines über die Anwendung der Fluormittel

Das Suchen nach arsenfreien Schädlingsbekämpfungsmitteln[3]) hat zur Untersuchung und versuchsweisen Anwendung fast aller Fluorverbindungen geführt. So wurden sowohl die Fluoride als auch die Silicofluoride des Natriums, Kalziums, Magnesiums, Mangans, Ammoniums, Aluminiums, Bleis, Strontiums, Kupfers und Bariums untersucht, von denen jedoch nur Natriumfluorid, Natrium- und Bariumsilicofluorid und das als Kryolith bekannte Natriumaluminiumfluorid größere praktische Bedeutung gewannen.[4])

Die Möglichkeit einer Verwendung fluorhaltiger Spritz- und Stäubemittel[6]) zur Schädlingsbekämpfung wird stark eingeschränkt durch die Wasserlöslichkeit vieler Fluorverbindungen, da mit steigender Wasserlöslichkeit die Gefahr der Pflanzenschädigungen gegeben ist. Die Fluorverbindungen sind daher in der Reihenfolge Barium—Alkalisalze zur Behandlung der Pflanzen in abnehmendem Maße ungeeignet. Außerdem führen die Fluoride eher zu Verbrennungen als die Silicofluoride. Als Spritzmittel haben sich daher zur Behandlung von Pflanzenbeständen auch nur Bariumsilicofluorid und Kryolith als brauchbar erwiesen. Sie wurden je nach der Empfindlichkeit der Pflanzen in einer Menge von 3—4 lbs. auf 100 gals. Wasser verwendet. Versuchsweise wurden von Gimingham und Tattersfield auch Natrium- und Kaliumsilicofluorid als Spritzbrühe verwandt.[5])

Zur Erhöhung der Haftbeständigkeit wird der Zusatz von 1,5 pds. Mehl zu 100 gals. Spritzbrühe empfohlen, auch können dem Bariumsilicofluorid und Kryolith bei der Herstellung Sulfitzelluloseablaugen mit einem geringen Zusatz von Natriumkaseinat als Schutzkolloid beigegeben werden.[6])

---

[1]) Riehm, E., Über die Verwendung von Fluorpräparaten zur Schädlingsbekämpfung. Apotheker-Zeitung 1927, Nr. 10; Marcovitch, S., and Stanley, W. W., Cryolite and barium fluorsilicate, their use as insecticides. Univ. of Tennessee Agric. Exper. Stat. Bull. **140**, 1929 und 1934; Trappmann, W., Erprobte Mittel gegen tierische Schädlinge. Flugbl. Nr. **165—169** der Biol. Reichsanst. 19. Aufl. 1938.

[2]) Roark, R. C., Insecticides and fungicides. Ind. and Engin. Chem. **27**, 1935, 530.

[3]) Heil, K. H., Zur Frage des Ersatzes der Arsenmittel im Pflanzenschutz. Anz. f. Schädlingskunde **13**, 1937, Nr. 8, 96—101; Dobrosmuislov, D. I., Toxizität der Fluor- und Kieselfluorpräparate (Russisch mit deutscher Zusammenfassung). Trans. Inst. Fertil. Leningrad 1935, Nr. 123, 179—184; Wilson, H. F., Will Fluorine compounds be accepted as insecticides? Journ. econ. Entom. **27**, 1934, 291.

[4]) Marcovitch, S., u. Stanley, W. W., Control of the Mexican bean beetle by a new and improved form of cryolite. Tennessee Agric. Exper. Stat. Circ. **56**, 1936; de Long, D. M., The present status of cryolite as an insecticide. Ohio Journ. Science **34**, 1934, 175—206; Diamond, V. R., Barium fluorsilicate as a control for cabbage worm. *(Pieris rapae L.)* Journ. econ. Entom **28**, 1935, 714—715; Götze, G., u. Schleusener, W., Versuche zur Bekämpfung der Weidenblattkäfer. Ztschr. f. Pflanzenkrankheiten **42**, 1932, 49—58; Vinas, J., Les vers de la vigne et les poudrages au fluorsilicate de baryum en 1934. C. R. Acad. **35**, 1935, 507—513; Newcomer, E. J., and Carter, R. H., Studies of fluorine compounds for controlling codling moth. U.S. Dept. Agric. Techn. Bull. **373**, 1933, Ripley, L. B., and Hepburn, G. A., Stalk-borer in Maize Effect of trop-dressing. Farming in South-Africa **4**, 1929, 353.

[5]) Gimingham, C. T., and Tattersfield, F., Laboratory experiments with non-arsenical insecticides for biting insects. Ann. appl. Biol. **15**, 1928, 649—658.

[6]) Franz. Patent 758010, Electro Chemical Proc. Ltd.

Zur Erhöhung der Haftbeständigkeit der Spritzbrühen setzten Newcomer und Carter[1]) dem Bariumsilikofluorid noch Leinsamenöl (1 pint auf 100 gals.) zu, Houser und Neiswander benutzten zu demselben Zweck „dry lignin pitch".[2])

Die Kombinationen der Fluorverbindungen mit Kupfer- und Schwefelkalkbrühe zur Erreichung einer gleichzeitigen insektiziden und fungiziden Wirkung[3]) und mit Ölspritzmitteln oder Nikotin- und Derrismitteln zur gleichzeitigen Bekämpfung von beißenden und saugenden Insekten und Spinnmilben sind möglich und wurden versuchsweise angewandt[4]), allerdings liegen auch Angaben vor, nach denen die Kombinationen mit Kupfer- und Schwefelkalkbrühe und mit Nikotinsulfat nicht günstig sein sollen.[5])

Als Stäubemittel wurden die Fluorverbindungen anfangs als Kalium- und Natriumsilicofluorid, später als Kalzium- und Bariumsilicofluorid und als Kryolith, selten allein, meist jedoch mit einem Streckmittel (Schwefel, Kalk, Talkum, Tabakstaub, Kieselgur, Kiesmehl, Abfallmehl usw.) gegen die verschiedensten beißenden Insekten (mexikanische Bohnenkäfer, Kartoffelkäfer, Erdflöhe, Obstmade, verschiedene Raupen, Afterraupen usw.) in den verschiedensten Mengenverhältnissen angewendet.[6]) Die Fluorverbindungen sind durchweg wesentlich schwerer als die Arsenstäubemittel, ihre Verstäubbarkeit ist daher weit weniger günstig als bei diesen.[7]) Auch benötigt man, um die gleiche Volummenge und damit die gleiche Wirkung zu erreichen, zwei- bis dreimal größere Gewichtsmengen als bei den Arsenstäubemitteln. Man hat daher versucht, z. B. Natriumsilicofluorid bei der Herstellung in Höhe von 10—20% seines Gewichtes mit kolloidaler Kieselsäure zu „inkorporieren".[8]) Besser ist die Verstäubbarkeit bei Bariumsilicofluorid und Kryolith (synthetisches besser als natürliches)[9]), so daß diese beiden Fluorverbindungen als Stäubemittel in USA. weitgehende Anwendung gefunden haben.[10]) Haft- und Regenbeständigkeit der Bariumsilicofluoride und Kryolithe wurden von Marcovitch und Stanley durch Zusatz von 25% Fischöl[11]) wesentlich erhöht.

---

[1]) Newcomer, E. J., and Carter, R. H., s. S. 436.

[2]) Houser, J. S., and Neiswander, R. B., A new and effective control for apple flea weevil. Journ. econ. Entom. **29**, 1936, 481—482.

[3]) Marcovitch, S., and Stanley, W. W., s. S. 436.

[4]) Basinger, A. J., and Boyce, A. M., Orange worms in California and their control. Journ. econ. Entom. **29**, 1936, 161—168.

[5]) Cunningham, G. H., Plant protection by the aid of therapeutants. Dunedin, New-Zealand 1935 (Literatur).

[6]) Vgl. Literaturangabe S. 435, Nr. 7 u. S. 436, Fußnote 1.

[7]) Walker, H. W., The preparation for a special light sodium fluorsilicate and its use as a boll weevil poison. Journ. econ. Entom. **21**, 1928, 157; ders., and Mills, J. E., (Forschungen über Baumwollkäferbekämpfungsmethoden). Ind. and Engin. Chemistry **19**, 1927, 703—711 (zit. nach Martin, H., S. 382).

[8]) Delage, B., s. S. 435.

[9]) de Long, D. M., The present status of cryolite as an insecticide. Ohio Journ. Science **34**, 1934, 175—200.

[10]) Marcovitch, S., and Stanley, W. W., Control of the Mexican bean beetle by a new and improved form of cryolite. Tennessee Agric. Exper. Stat. Circ. **56**, 1936.

[11]) Marcovitch, S., and Stanley, W. W., Two arsenical substitutes. Journ. econ. Entom. **23**, 1930, 370. Vgl. auch S. 436, Fußnote 1 u. 4.

Für die fabrikmäßige Herstellung wirksamer und gut haftfähiger Bariumsilicofluoridpulver sehen amerikanische Patente die Beigabe von Schutzkolloiden, wie Leim, Kasein, Akaziengummi, Rizinusölsulfosäure in geringen Mengen vor.[1]) Daß es gelang, die Fluorstäubemittel trotz ihrer spezifischen Schwere doch gut verstäubbar zu machen, zeigen die Verwendungen dieser Mittel selbst vom Flugzeug[2]), wenn auch die insektizide Wirkung zum Teil unzureichend war und schwere Pflanzenschädigungen erhalten wurden.

Auf die Verwendung von Fluorstäubemitteln zur Ungezieferbekämpfung bei Geflügel sei nur hingewiesen.[3]) Die Brauchbarkeit von Fluorverbindungen zur Bekämpfung von Bodeninsekten behandelt in diesem Handbuch H. Thiem[4]).

Als Ködermittel fanden die Fluorverbindungen die größte Anwendungsmöglichkeit, da hierbei, soweit die Köder nicht als flüssige Köder auf die Pflanzen gespritzt wurden, auf die Empfindlichkeit von Pflanzen keine Rücksicht genommen zu werden brauchte. So wurden für Köder meist auch die wasserlöslichen, d. h. auch die giftigsten Fluorverbindungen bevorzugt.

Als streu- oder auslegefähige feste Köder wurden Natriumfluorid und Natriumsilicofluorid, seltener Bariumsilicofluorid gegen Nagetiere[5]) und gegen Insekten angewandt, die als Hausungeziefer (Küchenschaben)[6]) oder als mehr oder weniger im oder am Boden sich aufhaltende Schädlinge leben, wie Tipula[7]), Erdraupen[8]), Grillen[9]), Maulwurfsgrillen[10]), Heuschrecken[11]), Ohrwürmer[12]),

---

[1]) USA. Patente 1 578 522 und 1 578 523.

[2]) Hinds, W. E., and Spencer, H., Airplane dusting for sugarcane borer control in Lousiana. Journ. econ. Entom. **20**, 1927, 352; Holloway, T.E., Haley, W.E., and Ingram, J.W., The application of sodium fluorsilicate by airplane in an attempt to control the sugar-cane moth borer. U. S. Dept. Agric. Circ. **45**, 1928.

[3]) Hartwigk, H., Zur Bekämpfung der Mallophagen (sog. Läuse) beim Huhn mit Natriumfluorid. Berl. Tierärztl. Wochenschr. **44**, 1928, 521—523.

[4]) Thiem H., Bodenentseuchung. Dieses Handbuch **6**, 1937, 163 und 165.

[5]) Saling, Th., Rattenbüchlein. Deleiter, Dresden 1928; Kister, u. Wegener, Die Rattenbekämpfung in Hamburg. Seuchenbekämpfung 1928, Heft 1 und 2; Schander, R., u. Götze, G., Über Ratten und Rattenbekämpfung. Ztrbl. f. Bakt. II. Abt. **81**, 1930, 260—284, 335—367, 481—501: Malenotti, E., Il fluosilicato di bario i micidiale anche contro le arvicole. Il coltivatore e Gironale Vinicole Italiano 1933, Nr. 23; Sachtleben, H., Vorsicht beim Gebrauch von Fluorverbindungen zur Nagetierbekämpfung. Nachrichtenbl. f. d. Dtsch. Pflanzenschutzdienst **2**, 1922, 22. Koller, R., Das Rattenbuch. Schaper, Hannover 1932.

[6]) Fulton, B. B., Cookroach destruction in buildings. Iowa Agric. Exper. Stat. Circ. **112**, 1928; Zacher, Fr., Schaben als Schädlinge in Gewächshäusern. Gartenflora **69**, 1920, 165.

[7]) Gasow, H., Zur Bekämpfung der Schnakenlarve (*Tipula paludosa* und *Tipula oleracea*) mit chemischen Mitteln. Landwirtsch. Jahrb. **77**, 1933, 69—112; Trappmann, W. (Flugblatt Nr. **165—169** (46) der Biol. Reichsanst.).

[8]) Bovien, P., u. Stapel, Chr., Knopormeangrebet i 1934. Tidsskrift for Planteavl. **40**, 1936, 599—615; Ripper, W., Die Bekämpfung der Erdraupen. Die Landeskultur, Wien **2**, 1935, 213—215; Esmarch, F., Erdraupenplage. Die kranke Pflanze **11**, 1934, 92.

[9]) Back, E. A., *Cryllus domesticus* and city Dumps. Journ. econ. Entom. **29**, 1936, 198 bis 202.

[10]) Malenotti, E., Sul fluorosilicato di bario como insetticida (Gryllotalpa). Italia Agric. Rom. **69**, 1932, 741—757.

[11]) Uvarov, R. V., Locusts and grasshoppers. London 1928; Morstatt, H., Die Bekämpfung der Heuschreckenplage. Tropenpflanzer **37**, 1934, 413—419; Ripley, L. B., Sodium fluoride as an insecticide, its possibilities as a locust poison. Bull. Entom. Res. **15**, 1924, 29—34.

[12]) Rostrup, S., u. Thomson, M., Die tierischen Schädlinge des Ackerbaues. Deutsch von Bremer, H., und Langenbuch, R., Berlin 1931.

Rüsselkäfer[1]) usw. Die Fluorsalze werden mit der für die Schädlinge in Frage kommenden Nahrung gemischt und leicht mit Wasser zu einer krümeligen Masse angefeuchtet, wenn sie im Feldbau breitwürfig ausgestreut werden.

In Form von flüssigen Ködern sucht man Insekten beizukommen, deren Larven meist in Blättern, Früchten oder sonstigen Pflanzenteilen geschützt leben und daher für Spritz- und Stäubemittel nicht erreichbar sind. Ist eine Behandlung der Pflanzen erforderlich, so entscheidet die Empfindlichkeit der Pflanzen selbst, ob die wasserlöslichen Fluorverbindungen noch von ihr vertragen werden können. Anwendung finden flüssige Fluorköder gegen die Rübenfliege[2]); ihre Verwendung gegen Kirsch- und sonstige Fruchtfliegen[3]) hat sich jedoch wegen der starken Pflanzenschäden nicht einführen können. Eine gewisse Bedeutung erlangte ein Giftköderverfahren gegen die Zwiebelfliege, bei welchem einzelne Zwiebelhälften in Fluorlösungen eingetaucht und dann auf den Feldern ausgelegt wurden.[4])

Als Imprägnierungsmittel sind Fluorverbindungen zum Schutze des Holzes gegen pilzliche[5]) und tierische Schädlinge[6]) benutzt worden, eine Anwendungsform, auf welche mit Bezug auf Gewächshäuser und Saatgutlagerräume hier nur hingewiesen sei. Auch zum „Mottenfestmachen" von Wollstoffen werden Fluorpräparate verwendet.[7])

Als Beizmittel haben Fluorpräparate bisher allgemein versagt.[8])

---

[1]) Mote, D. C. und Wilcox J., The strawberry root-weevils and their control in Oregon. Oregon Agric. Exp. Stat. Circ. **79**, 1927.

[2]) Bremer, H., u. Kaufmann, O., Die Rübenfliege *Pegomyia hyoscyami. Pz.* Monographie zum Pflanzenschutz. Nr. 7, 1931, 110 S., 32 Abb.

[3]) Ludwigs, K., u. Schmidt, M., Die Krankheiten und Schädlinge der Gemüsepflanzen. Frankfurt (Oder) und Berlin 1934; Jancke, O., u. Böhmer, W., Beiträge zur Biologie und Bekämpfung der Kirschfliege. Arb. a. d. Biol. Reichsanst. **20**, 1923, 443—455; Bouhélier, R., u. Foury, A., Contribution à l'étude des appâts dans la lutte contre la sératite *(Ceratitis capitata Wied)*. Rev. zool. agric. **35**, 1936, Nr. 4, 49—63; Jancke, O., Über Spritzschäden an Kirschen nach Anwendung von Fluornatriumlösungen zur Bekämpfung der Kirschfliege. Anz. f. Schädlingskunde **11**, 1935, 81—84, 92—94.

[4]) Kästner, A., Untersuchungen zur Lebensweise und Bekämpfung der Zwiebelfliege *(Hylemyia antiqua Meis.)* Ztschr. f. Pflanzenkrankheiten **39**, 1929, 49—97, 122—139; ders., Die Zwiebelfliege. Obst- und Gemüsebau **76**, 1930, 82—83.

[5]) Abel, E. G., Über die Holzkonservierung mit wasserlöslichen Salzen. Ang. Chemie **45**, 1932, 108—109; König, J., Mengele, H., Pflug, N., Moll, F., u. Engels, O., Zur Holzkonservierung mit Silikofluoriden. Ang. Chemie **45**, 1932, 280—281, 697—699; Mahlke-Troschel, Handbuch der Holzkonservierung. 2. Aufl. Berlin 1928; Liese, J., Holzschutz im Hochbau. Flugblatt Nr. 91 der Biol. Reichsanst. 2. Auf. 1934; Kollmann, F., Technologie des Holzes. Berlin 1936; Novotny: Gegenwärtiger Stand der Holzimprägnierung in Nordamerika. Ztschr. f. ang. Chemie **38**, 1925, 377; ders., Beitrag zur Haltbarmachung der mit Fluoriden imprägnierten Vollmasten, Ztschr. f. ang. Chemie **38**, 1925, 725.

[6]) Morstatt, H., Termitenbekämpfung in den Tropen. Tropenpflanzer **31**, 1928, 475—483; Snyder, Th. E., Tests of methods of protecting wood against termites or white ants. U. S. Dept. Agric. Bull. **1231**, 1924; Hespeler, O., Die technische Hausbockbekämpfung in Gebäuden. Verlagsanstalt d. Dtsch. Hausbesitzes. Berlin 1936.

[7]) DRP. 450418 vom 21. 9. 1927.

[8]) Riehm, E., Prüfung von Pflanzenschutzmitteln. 3. Die Verwendung von Fluorverbindungen im Pflanzenschutz. Mitt. a. d. Biol. Reichsanst. **18**, 1920, 26—30.

γ) Allgemeines über die Giftwirkung der Fluormittel

1. Giftwirkung auf die Schädlinge

Die Fluorverbindungen kommen als Fraßgifte zur Wirkung. Bei größeren Schädlingen (Nagetieren)[1]) wurden Ätzungen und Lähmungen des Darmes und des Magens festgestellt. Treten Ätzwirkungen an der Haut (durch Verschmutzungen der Fühler oder der Extremitäten) auf, so veranlassen sie Putzen (Insekten) und Lecken (Nager) und damit Giftaufnahme in den Verdauungstraktus. Als Plasmagift entziehen die Fluorverbindungen den Geweben und Zellen Kalzium, das als Kalziumfluorverbindungen gebunden wird. Entsprechend der Wichtigkeit des Ca-Ions für die zelluläre Permeabilität verliert die Zelle diese Eigenschaft und geht zugrunde.[2]) Außerdem soll elementares Fluor gebildet werden. Nach Lange ist für die Giftigkeit der Fluorverbindungen weniger die Zahl der Fluoratome wichtig als die Leichtigkeit, mit welcher freie Fluorionen gebildet werden.[3]) Über die Giftigkeit komplizierter organischer Ringsysteme oder Ester der Flußsäure und über ihre mögliche Anwendung als Schädlingsbekämpfungsmittel weiß man noch nichts Sicheres.

Wenn auch viele Autoren eine Überlegenheit der Fluorpräparate über die Arsenpräparate gefunden haben, so geben doch die bisher durchgeführten vergleichenden Untersuchungen an Fluor- und Arsenmitteln[4]) kein klares Bild, oft sind sie auch wohl durch die verschiedenartige Empfindlichkeit der Versuchstiere bedingt. Es scheint auch so, als ob man gern eine im Vergleich zu den Arsenmitteln höhere Giftigkeit der Fluorverbindungen auf die Schädlinge und eine geringere auf den Menschen festzustellen anstrebte, um in den Fluormitteln einen mehr als vollwertigen Ersatz für die hygienisch bedenklichen Arsenmittel zu finden.

Nach Untersuchungen von Marcovitch beträgt der Grad der Giftigkeit gegenüber Stechmückenlarven für Kieselfluornatrium 34,5, für Natriumarsenit 13,1, für Natriumarsenat 4,8 und für Natriumfluorid 4, so daß also Natriumsilicofluorid mehr als achtmal giftiger ist als Natriumfluorid. Von den Fluoriden sind Natriumfluorid und Manganfluorid nach Dobrosmuislov (1935) die wirksamsten, doch zeigten auch die Silicofluoride von Magnesium, Kalzium, Barium und Aluminium gute Wirkung.

---

[1]) Saling, Th., Koller, R. u. Schander, R. u. Götze, G., s. S. 385, Fußnote 6.

[2]) Delage, B., s. S. 435.

[3]) Lange, W., Fortschritte auf dem Gebiete der Darstellung und Verwendung von Fluorverbindungen. Chemiker-Ztg. **59**, 1935, 393—395.

[4]) Marcovitch, S., The relative toxicity of arsenicals and fluorine compounds to various organisms. Journ. econ. Entom. **21**, 1928, 108—114; Smith, M. C., and Levertau, R. M., Comparative toxicity of fluorine compounds. Industr. and Eng. Chem. Industry **26**, 1934, 791—797; Dobrosmuislov, D. I., Toxizität der Fluor- und Kieselfluorpräparate (Russisch mit deutschem Referat). Trans. Inst. Fert. **123**, 1935, 179—184; Ref. Rev. appl. Entom. **24**, 1936, 349—350; Travis, B. V., Relative toxicity of certain stomach poisons for *Phyllophaga lanceolata*. Iowa Stat. Coll. **10**, 1936, 235—241; Andre, F., and Pratt, P. E., The toxicity of certain stomach poisons to the beetle. Iowa Stat. Coll. **10**, 1936, 243—248; Gimingham, C. T., and Tattersfield, F., s. S. 436, Fußnote 5; Janisch, R., Eine neue Methode zur vergleichenden Beurteilung der Wirksamkeit von Insektengiften. Nachrichtenbl. f. d. Dtsch. Pflanzenschutzdienst **6**, 1926, 10 u. 18.

Einen wichtigen Vorzug vor den Arsenmitteln besitzen die Fluorverbindungen: sie wirken auf die Schädlinge nicht fraßabschreckend[1]). Die Wirkung, die durch feinere Mahlung erhöht werden kann, wird herabgesetzt durch Streckung der Fluorverbindungen mit Kalk, offenbar durch Bildung von weniger wirksamem Kalziumfluorid. Statt Kalk wurde daher wiederholt Kieselgur als Streckmittel bevorzugt.[2])

2. Fungizide Wirkung der Fluormittel

Abgesehen von der Verwendung fluorhaltiger Mittel im Holzschutz gegen holzzerstörende Pilze[3]) werden Fluormittel als Fungizide nicht benutzt; trotzdem hat es nicht an Versuchen gefehlt, ihre fungizide Wirkung festzustellen[4]) und praktisch auszunutzen. Wegen ihrer pflanzenschädigenden Wirkung dürfte die Möglichkeit ihrer Verwendung als fungizide Spritz- und Stäubemittel stets sehr beschränkt sein. Auch die Bemühungen, Fluormittel (Fluoride und Silicofluoride des Natriums, Kaliums und Ammoniums) zur Getreidebeize zu verwenden, führte zu keinen befriedigenden Ergebnissen.[5])

3. Wirkung der Fluormittel auf die Pflanze

Bei den Untersuchungen auf Brauchbarkeit der Fluorverbindungen[6]) als Pflanzenschutzmittel wurde meist auch die Gefahr der Laubschädigungen berücksichtigt. Nach Marcovitch und Stanley[7]) „verbrennt" Natriumfluorsilikat wegen seiner Unlöslichkeit (1 : 154) weniger leicht als Natriumfluorid (1 : 25 Löslichkeit); Kryolith (1 : 1639) und Bariumfluorsilikat (1 : 3750) fallen in die Sicherheitszone, die ausreichende Giftwirkung auf die Schädlinge und Unschädlichkeit für die Pflanzen zeigte. Gegen Fluorverbindungen waren in steigendem Maße empfindlich: Baumwolle, Bohnen, Kohl, Apfel, Kartoffel, Tabak, Gurken, Erdnuß, Pfirsich, Knöterich, letzterer so empfindlich, daß er als Testpflanze benutzt werden konnte. Während Bariumfluorsilikat mit Kupferkalkbrühe an Bohnen Laubschädigungen gab, setzte es in Kombination mit Schwefelkalkbrühe die Verbrennungsgefahr herab. Kryolith gab weder mit Schwefelkalk- noch mit Kupferkalkbrühe an Bohnen Verbrennungen.

Diesen Ergebnissen von Marcovitch und Stanley standen nicht so günstige Erfahrungen anderer Versuchsansteller gegenüber. So fanden Mashtakov und Strachitzki[8]), daß bei ausgedehnten Versuchen an Obstbäumen, Himbeere,

[1]) Marcovitch, S., and Stanley, W. W., s. S. 437.

[2]) Hanson, A. J., The potato flea beetles. U. S. Dep. Agric. Washington Bull. **280**, 1933,.

[3]) Vgl. S. 439, Fußnote 5,

[4]) Nagel, W., Vergleichende Laboratoriums-Versuche über die fungizide Wirkung kolloidaler und nicht kolloidaler Stoffe. Ztschr. Gesundheitstechn. u. Städtehygiene **25**, 1933, 346—350.

[5]) Riehm, E., Prüfung von Pflanzenschutzmitteln. Mitt. a. d. Biol. Reichsanst. 1920, Heft 18, 19—30.

[6]) Vgl. S. 436, Fußnote 1, 3 u. 4.

[7]) Marcovitch, S., and Stanley, W. W., s. S. 436, Fußnote 4.

[8]) Mashtakov, S. M., u. Strachitzki, K. J., Beschädigungen der Pflanzen durch Fluor- und Kieselfluorsalze (russisch mit deutschem Resumé). Trans. Inst. Fertil. Leningrad 1935, Nr. 123, 184—190.

Bohnen, Kartoffeln und Rüben in den meisten Fällen die Fluorsilikate mit Ausnahme der Natrium- und Kaliumsalze laubschädigender wirkten als die Fluoride und daß die Laubschädigung durch Fluorverbindungen in folgender Reihenfolge abnahm: bei Fluoriden: Kalium, Natrium, Aluminium, Mangan, Magnesium, Kalzium, Barium, bei Silicofluoriden: Kalzium, Mangan, Magnesium, Natrium, Aluminium, Kalium, Barium.

Zur Verminderung der Verbrennungsgefahr fügte man den Fluorsalzen Kalk zu (Bildung von CaF_2), man setzt allerdings hierdurch auch die insektizide Wirkung herab.[1]) Bei Natriumsilicofluorid versuchte man durch Zugabe von kolloidaler Kieselsäure bei der Herstellung die Verbrennungsgefahr zu vermindern und die insektizide Wirkung zu steigern.[2])

In Deutschland fanden fluorhaltige Spritzmittel vornehmlich im Rübenbau gegen Rübenfliege Anwendung.[3]) Die hierbei erhaltenen Blattschäden konnten mit in Kauf genommen werden. Schwerer waren die bei Verwendung von Fluormitteln gegen Kirschfliegen an Blättern und Kirschfrüchten erhaltenen Schäden[4]), deren Stärke weitgehend von der Witterung (Kälteeinbrüche, hohe Luftfeuchtigkeit, Taubildung) und von Zusätzen (Melasse) abhängig waren.

4. Wirkung der Fluorverbindungen auf den Menschen

Fluorverbindungen haben neben den Arsenverbindungen in der Kriminalistik und als Unglücksfälle Berühmtheit gefunden. Einerseits ließen die farblosen Salze besonders in Bäckereien, wo sie gegen Küchenschaben, Ameisen und Nager angewandt wurden, leicht Verwechslungen mit Zucker zu und wurden zum Kuchenbacken mitverwandt, andererseits war ihre Beschaffung infolge Fehlens einschränkender gesetzlicher Abgabebestimmungen für den Handel so leicht, daß sie zu Mord- und Selbstmord häufig und oft auch erfolgreich Verwendung fanden. Aus der umfangreichen Literatur seien nur einige Beispiele als Fußnote gebracht.[5]) Fluorvergiftungserscheinungen sind Magen- und Kopfschmerzen, Erbrechen, Durchfall, Speichelfluß und Hautjucken; nach stärkeren Gaben: Herzschmerzen, Muskel-, Herz- und Atemlähmungen, Tod. Bei Fluorvergiftungen

---

[1]) Snapp, O. J., A preliminary report on the toxic value of fluosilicates and arsenicals as tested on the plum curculio. Journ. econ. Entom. **21**, 1928, 175—178; Dobrosky, J. D., Preliminary report on the fluorine compounds as insecticides. Journ. econ. Entom. **28**, 1935, 627—637.

[2]) Delage, B., s. S. 435, Fußnote 6 und Walker, H. W., s. S. 437.

[3]) s. S. 439, Fußnote 2.

[4]) Jancke, O., Über Spritzschäden an Kirschen nach Anwendung von Fluornatriumlösungen zur Bekämpfung der Kirschfliege. Anz. f. Schädlingskunde **11**, 1935, 81—84, 92—94.

[5]) Roholm, K., Fluorine intoxication. A chimical-hygienic study and some experimental investigations. London-Kopenhagen 1937; ders., Fluorschädigungen. Leipzig 1937; de Ong, E. R., Toxicity of sodium fluoride to man. Journ. econ. Entom. **17**, 1924, 343; Riehm, E., Über die Verwendung von Fluorpräparaten zur Schädlingsbekämpfung. Apotheker-Ztg. 1927, Nr. 10; Sachtleben, H., Vorsicht beim Gebrauch von Fluorverbindungen zur Nagetierbekämpfung. Nachrichtenbl. f. d. Dtsch. Pflanzenschutzdienst **2**, 1922, 22; Goffart, H., Ein weiterer Vergiftungsfall mit Kieselfluornatrium. Anz. f. Schädlingskunde **11**, 1935, 118—119; Kockel, u. Zimmermann, Über Vergiftung mit Fluorverbindungen. Münch. med. Wochenschrift, 1920, 777; Lüning, O., Verwendung von Silikofluoriden zu Vergiftungszwecken. Chemiker-Ztg. **46**, 1922, 73.

werden durch Kalkentzug Blut, Knochen (Porosität und Wucherungen) und Zähne (Karies) stark verändert. Als Gegengabe bei akuter Fluorvergiftung kommen Mittel in Frage, die durch Erbrechen die gewaltsame Entfernung aus dem Magen fördern oder die löslichen Fluorverbindungen durch Bildung unlöslicher Verbindungen unschädlich machen (Kalziumchlorid, Kalkwasser) oder die als eine Art „Schutzkolloid" ihre Angriffsmöglichkeit herabsetzen (schleimige Getränke, Milch). Bestimmte Organe (Knochen, Zähne) nehmen größere Mengen des Fluors auf; sie werden daher neben den Verätzungen der Magen- und Darmschleimhaut zur Feststellung der Todesursache verwendet.

Im Vergleich zu dem Arsen ist jedoch die Giftigkeit der Fluorverbindungen geringer. Nach Marcovitch und Delage[1]) liegen für Fluor- und Arsenverbindungen per os gegeben folgende Zahlen als letale Dosis für den Menschen vor: NaF: 30,0 g, NaSiF: 7,2 g, K_2HAsO_3: 0,84 g. Nach Deußen riefen jedoch bereits 0,012 g NaF Magenschmerzen und 0,25 g NaF Speichelfluß hervor; 5 g NaF konnten nach Kobert[2]) bei einem Menschen schon ernstere Vergiftungen und 10 g NaF den Tod verursachen. Die Angaben über die Wirkung der Fluorverbindungen auf den Menschen schwanken zwischen 0,7 g NaF als letale Dosis und 11 g NaF als noch beobachtete unschädliche Dosis[4]); die Schadwirkung hängt offenbar sehr von der Konstitution des betreffenden Menschen und von sonstigen Umständen (Art und Menge der aufgenommenen Speisen) ab. Nach Marcovitch und Stanley[3]) ist Natriumarsenit für den Menschen und für Wirbeltiere neunmal giftiger als Natriumsilicofluorid und 16mal giftiger als Natriumfluorid; dauernde Aufnahme kleiner Giftmengen schädigen bei Arsen innerhalb 6 Monaten, bei den Fluorverbindungen sollen solche dem Arsenbelag auf Obst etwa entsprechenden Fluormengen selbst bei Fütterung von mehreren Jahren nicht schaden; die fluorhaltigen Pflanzenschutzmittel werden daher von ihnen als harmlos für die menschliche Gesundheit gehalten.

Die Gesundheitsbehörden sehen die Fluormittel nicht für harmlos an, in vielen Ländern sind diese Präparate durch gesetzliche Bestimmungen über Färbung, Vertrieb und Anwendung den Arsenmitteln gleichgestellt. Nachdem in den Vereinigten Staaten auch für Fluor die duldbare Höchstmenge von 0,01 grain per pound Obst (= 1,3 mg Fluor je Kilogramm Obst, vgl. Arsen S. 398) festgesetzt wurde, mußten, ähnlich wie bei den Arsenmitteln (vgl. S. 398) Maßnahmen ausgearbeitet werden, die an Obst noch anhaftenden Fluorrückstände und im Wein befindliche Fluormengen zu vermeiden oder zu entfernen.[5])

[1]) Delage, B., s. S. 435, Fußnote 6; Marcovitch, S., The relative toxicities of arsenicals and fluorine compounds to various organisms. Journ. econ. Entom. **21**, 1928, 108—114.

[2]) Kobert, R., Lehrbuch der Intoxikationen. Stuttgart 1906.

[3]) Marcovitch, S., and Stanley, W. W., s. S. 436, Fußnote 4.

[4]) Vgl. auch S. 436, Fußnote 1.

[5]) Haller, M. H., Smith, E., and Ryall, A. L., Spray residue removal from apples and other fruits. U. S. Dept. Agric. Farmers Bull. **1752**, 1935; Groves, K., Marshall, R. E., Overley, F. L., and John, J. L., The removal of fluorine spray residue from apples-sprayed with natural cryolite. U. S. Dept. Exp. Stat. Washington Bull. **329**, 1936; Hough, W. S., Spray residues and their removal from apples. Agric. Exper. Stat. Blacksburry Bull. **302**, 1936; Marcovitch, S., The residue problem and fluorine compounds. Journ. econ. Entom. **25**, 1932, 141—142; Carter, R. H., An investigation of solvents for the removal of insecticidal fluorine residues from fruits. Journ. econ. Entom. **28**, 1935, 829—831.

Wenn auch Natriumfluorid gelegentlich Genußmitteln, Weinen, Bieren und Lebensmitteln als Konservierungsmittel[1]) zugesetzt wurde, so ist sein Auftreten in Wein als Folge einer Anwendung fluorhaltiger Rebschädlingsbekämpfungsmittel doch höchst unerwünscht, insbesondere, da der Fluorgehalt nicht, wie der Arsengehalt, durch die Gärung vermindert wird[2]) und mit einer Störung der Gärung gerechnet werden kann.

Mit Bezug auf die Verwendung von Fluor-Kleieködern zur Tipulabekämpfung stellte Gasow[3]) fest, „daß bei vorschriftsmäßiger Aufbewahrung und Anwendung des Giftes keine Gefahr für Mensch und Tier besteht; auch beim Mischen des Kieselfluornatriums mit Kleie unter Hinzugabe von Wasser treten keine Ätzungen an den Händen ein".

5. Die Wirkung der Fluorverbindungen auf Nutztiere

Die Gefährlichkeit der fluorhaltigen Schädlingsbekämpfungsmittel für Haustiere wird für weit weniger groß gehalten als bei den Arsenmitteln, werden doch fluorhaltige Stäubemittel in reiner Form zur Ungezieferbekämpfung an Hühnern angewandt[4]) und sollen doch nach Ripley[5]) viele Hühnerfutter beträchtliche Mengen Natriumfluorid enthalten, um die Eierproduktion zu steigern. Die letale Dosis für Kaninchen beträgt nach Marcovitch[6]) für Natriumfluorid 0,5 g, für Natriumsilicofluorid 0,12 g je Kilogramm Körpergewicht, während sie bei Kaliumarsenit schon 0,014 g beträgt. Für Natriumsilicofluorid wird die letale Dosis bei Ziegen mit 1,1 g, für Bariumfluorid bei Kaninchen mit 0,2 g, bei Hunden mit 0,55 g je Kilogramm Körpergewicht angegeben. Fluornatrium, als tägliche Dosis von 0,2—0,5 g bei kalkreicher Nahrung 6—8 Wochen lang an wachsende Hunde verfüttert, wirkten nicht tödlich. Auch führten 402,9 g Fluornatrium, die in täglichen Gaben von 0,1—1,0 g im Verlauf von 21 Monaten an einen 12,75 kg schweren Hund verfüttert wurden, nicht zum Tode. Die Tatsachen aber, daß sich die Fluormittel zur Rattenbekämpfung eignen und chronisch zu den schwersten Zahn- und Knochenerkrankungen Veranlassung geben, mahnen, Haus- und Nutztiere (Wild) möglichst von Fluormitteln fernzuhalten.

Die Möglichkeit der Schädigung durch Fluorverbindungen wurde besonders auch für die Bienen untersucht; teils wurden Bienen als Versuchstiere zur Feststellung der insektiziden Wirkung benutzt[7]), teils versuchte man mit Hinblick

---

[1]) Ripley, L. B., Sodium fluoride as an insecticide. Bull. entom. Resarch **15**, 1924, 29—34.

[2]) Johnson, F. A., and Fischer, L., (Über Fluoride im Wein.) Amer. Journ. Pharmac. **107**, 1935, 512—515 (Ref.: Chem. Ztrbl., 1936, 4634.)

[3]) Gasow, H., Zur Bekämpfung der Schnakenlarven (*Tipula paludosa Mgn.* u. *T. oleracea L.*) mit chemischen Mitteln (Literatur!). Landwirtsch. Jahrbücher **77**, 1933, 69—112.

[4]) Vgl. Hartwigk, H, S. 438, Fußnote 3.

[5]) Ripley, L. B., s. oben.

[6]) Marcovitch, S., The relative toxicities of arsenicals and fluorine compounds to various organisms. Journ. econ. Entom. **21**, 1928, 108—114.

[7]) Körting, A., Untersuchungen über die insektizide Wirkung einiger Fluorverbindungen. Ztschr. f. Pflanzenkrankheiten **43**, 1933, 502—516.

auf die Bienenzucht die Größe der Gefahr festzustellen.[1]) Man bestimmte die letale Dosis — Borchert 13 γ, Stübinger 15 γ je Biene für Natriumfluorid[2]) — doch zeigen die praktischen Erfahrungen, daß selbst die in Deutschland zur Rübenfliegenbekämpfung angewandten Fluor-Zuckerköder keine Gefahr für die Bienen darstellen.[3])

6. Die Wirkung der Fluorverbindungen auf den Boden

In Europa ist die Anwendung der Fluorspritz- und Stäubemittel noch sehr beschränkt, dagegen werden sie in Amerika als Kryolith und Bariumsilicofluorid in größerem Ausmaße angewandt. In Deutschland finden Fluormittel als Fluor-Kleie-Köder zur Tipulabekämpfung vielfach Verwendung. Die Frage, ob durch andauernde Anwendung der Fluormittel die Ertragsfähigkeit und Fruchtbarkeit des Bodens nicht gefährdet und ob nicht eine Anreicherung des Bodens mit Fluor auch die Genußfähigkeit der Ernteprodukte in Frage stellen könnte, ist im gleichen Sinne zu verneinen, wie sie von Reckendorfer für die Arsenmittel nachgewiesen ist.[4]) Im Boden werden die Fluorverbindungen durch Kalk bald in das schwer lösliche Kalziumfluorid umgewandelt und damit unschädlich gemacht. Auf die Untersuchungen Reckendorfers zum Nachweis von Fluor in Pflanzen sei nur hingewiesen.[5])

7. Sonstige schädliche Einflüsse der Fluorverbindungen

Die Erfahrungen in USA. haben gezeigt, daß Fluorverbindungen, besonders Bariumsilicofluorid die Pflanzenschutzspritzen und insbesondere die Ventile leicht angreifen. Nach Martin[6]) 1936 sieht ein amerikanisches Patent daher vor, daß dem Bariumsilicofluorid zur Behebung dieses Nachteils ein geringer Zusatz eines etwas mehr wasserlöslichen Fluorids zugesetzt wird. Das so hergestellte Bariumsilicofluoridpräparat Dutox besteht aus 72% Bariumsilicofluorid, 8% Natriumaluminiumfluorid und 20% inerten Zusätzen.

δ) Chemie der Fluormittel

Natriumfluorid, NaF, farbloses, alkalisch reagierendes, in 25 Teilen Wasser lösliches Salz. Das Natriumfluorid des Handels enthält geringe Mengen Natriumbifluorid $NaHF_2$ und Natriumsilicofluorid Na_2SiF_6. NaF dient in gesättigter, Eisen und Lack nicht angreifender Lösung in erster Linie als einfaches Holzschutzmittel; Kaliumfluorid, KF, und Ammoniumfluorid, NH_4F, werden für den gleichen Zweck benutzt. Im Pflanzenschutz bereitet man Giftköder gegen

---

[1]) Böttcher, F. K., Die Wirkung der chemischen Schädlingsbekämpfungsmittel auf die Bienenzucht. Anz. f. Schädlingskunde, **13**, 1937, 105—114, 121—126 (Literaturverzeichnis weist 101 Arbeiten nach).

[2]) Borchert, A., Über die Giftigkeit einiger Pflanzenschutzmittel (Arsenpräparate und Fluornatrium) für die Bienen. Archiv f. Bienenkunde **10**, 1929, Heft 1.

[3]) Kaufmann, O., Ist die Bekämpfung der Rübenfliege *(Peg. hyosc. Pz.)* mit Fluornatrium eine Gefahr für die Bienen? Ztschr. Landw. Kammer Niederschles. **34**, 1930, 84; Borchert, A., u. Kaufmann, O., Bedeutet die Bekämpfung der Rübenfliege *(Peg. hyosz. Pz.)* mit Zucker-Fluornatriumlösung eine Gefahr für die Bienen? Märk. Bienenzeitung **21**, 1931, 320—329; Goetze, G., Inwieweit wird die Bienenzucht durch die Verwendung zuckerhaltiger Pflanzenschutzmittel gefährdet? Anz. f. Schädlingskunde **5**, 1929, 73—75; Kickhöffel, K. H., Pflanzenschutz und Bienenzucht. Verlag R. Poettke, Anklam 1931. (Vorträge im Reichsausschuß für Bienenzucht.)

[4]) Reckendorfer, P., Schädlingsbekämpfung und Bodenvergiftung. Fortschr. der Landwirtschaft **7**, 1932, 437—449.

[5]) Reckendorfer, P., Das Fluor und seine Beziehung zur Pflanze. Ebenda **5**, 1930, 481—492.

[6]) Martin, H., s. S. 382, Fußnote 8. U. S. Patent 1931367.

Ameisen und Zwiebelfliegen mit NaF. Auf grünen Pflanzen würde es zu starke Verbrennungen verursachen.

Kalziumfluorid, CaF_2, löslich in 62500 Teilen Wasser, Strontiumfluorid, SrF_2, löslich in 8550 Teilen Wasser und Magnesiumfluorid, MgF_2, löslich in 11500 Teilen Wasser empfiehlt Roark[1]), wegen ihrer Schwerlöslichkeit und damit geringeren Gefährdung der Blätter gegen fressende Insekten.

Kryolith, $6NaF \cdot Al_2F_6$ oder Na_3AlF_6 ist ein grönländisches Mineral, das man auch synthetisch, z. B. als Nebenprodukt der Superphosphatfabrikation oder aus Aluminiumfluorid, Ammoniumfluorid und Natriumchlorid herstellt:

$$Al_2F_6 + 6NH_4F + 6NaCl = 6NaF \cdot Al_2F_6 + 6NH_4Cl^{2})$$

Büchner[3]) stellt Kryolith aus Metallfluorid und Al-Nitraten her. Künstlicher Kryolith löst sich in 1639 Teilen Wasser, seine Lösung zeigt ein p_H von 6,2. Der synthetische soll giftiger als der natürliche sein.

Pflanzenschädigungen sowie Gefährdung der Menschen und Haustiere sind bei Anwendung dieser Fluorverbindungen nach Marcovitch und Stanley nicht zu befürchten. Kryolith läßt sich als Zugabe zu Schwefelkalkbrühe und Kupferkalkbrühe verwenden.

Kieselfluorwasserstoffsäure, Kieselflußsäure H_2SiF_6. Die wasserfreie Verbindung ist nicht bekannt. Die verdünnten wässerigen Lösungen enthalten keine freie Flußsäure und greifen somit Glas nicht an. Beim Eindampfen von Lösungen, die stärker als 13,3%ig sind, ist mehr SiF_4 als HF flüchtig, so daß sich die Lösung an HF anreichert und glasätzende Eigenschaften erhält. Kieselflußsäure dient als Holzkonservierungsmittel. Bedeutung für den Pflanzenschutz haben nur die Salze der Säure.

Natriumsilicofluorid, Kieselfluornatrium, Na_2SiF_6, farbloses, in 153 Teilen Wasser bei 17,5°, in 40 Teilen Wasser bei 100° lösliches, sauer reagierendes Salz. Das Na_2SiF_6 des Handels enthält geringe Mengen NaF, $NaHF_2$ und Na_2CO_3. In wässeriger Lösung zerfällt Na_2SiF_6 allmählich in NaF, HF und SiO_2. Bei Anwesenheit von Soda in Na_2SiF_6-Lösungen findet schnelle Zersetzung eines Teiles in NaF, CO_2 und SiO_2 statt. Nach Roark[4]) geht Na_2SiF_6 durch seinen Gehalt an Na_2CO_3 schon vor der Aufnahme durch den Schädling teilweise in NaF, bei Gegenwart von $Ca(OH)_2$ in CaF_2 über.

Na_2SiF_6-Pulver sollen größte Feinheit zeigen, da sonst eine gleichmäßige Verteilung des spezifisch schweren Mittels nicht erreichbar ist. Riehm[5]) verlangt ein Schüttegewicht von höchstens 0,35. Aus Untersuchungen von Hinds[6]) über die Verstäubbarkeit von Na_2SiF_6 geht hervor, daß die Handelspräparate in

---

[1]) Roark, R. E., (Fluoride gegen kieselfluorwasserstoffsaure Salze als Insektizide.) Science **63**, 1926, 431—432.

[2]) Howard, H., U. S. Patent 1475155.

[3]) Büchner, M., Herstellung von Kryolith, D. R. P. 563873; Ref. Chem. Ztrbl. 1934, I, 588.

[4]) Roark, R. C., (Fluoride gegen kieselfluorwasserstoffsaure Salze als Insektizide). Science **63**, 1926, 431—432.

[5]) Riehm, E., Über die Verwendung von Fluorpräparaten zur Schädlingsbekämpfung. Apotheker-Ztg. **42**, 1927, 136—137.

[6]) Hinds, W. E., Preliminary studies regarding physical qualities and distribution of sodium silicofluoride dusts. Journ. econ. Entom. **22**, 1929, 768—773.

USA. in ihren physikalischen Eigenschaften recht verschieden sind, sich auf weite Entfernungen nur schwer verteilen lassen und sich beim Verstäuben auch teilweise entmischen. Carter und Roark[1]) stellten bei Na_2SiF_6- und auch NaF-Präparaten Schüttegewichte von 0,3—1,2 fest. Bei Präparaten größerer Feinheit steigert sich naturgemäß auch die Gefährdung der Pflanzen.

Bariumsilicofluorid, Bariumfluorsilikat, $BaSiF_6$, in 3731 Teilen Wasser bei 17,5°, in 1175 Teilen bei 100° löslich. Die kalt gesättigte Lösung zeigt ein $p_H = 3{,}4$. Zur Abstumpfung der sauren Reaktion bis auf $p_H = 4{,}0$ wird Zugabe neutraler oder schwach basischer Salze wie BaF_2, NaF, Na_3AlF_6, $BaCO_3$ empfohlen.[2]) Hierdurch sollen Korrosionen an Metallen vermieden werden.

$BaSiF_6$ kann auch mit der gleichen Menge Schwefel gemischt verstäubt werden und ist als Zugabe zu Schwefelkalkbrühe verwendbar. Mit Kupferkalkbrühe gemischt gab das Mittel an Bohnen Verbrennungen. Zur Kombination mit Tabakstaub vgl. Chamberlin[3]), mit Arsenaten vgl. Carter.[4])

Kalziumsilicofluorid, Kalziumfluorsilikat, $CaSiF_6 + 2H_2O$, mit 52,2% F, in etwa der zehnfachen Menge Wasser löslich. Die Handelspräparate stellen nach Carter[5]) Abfallprodukte der Phosphatdüngerindustrie vor. So enthielt ein Präparat nur 12% F, aber 27% P_2O_5 und 18% $Fe_2O_3 + Al_2O_3$.

$MgSiF_6$ und $ZnSiF_6$ dienen in wässeriger Lösung als Holzschutzmittel, greifen aber wegen ihrer sauren Reaktion Eisen und säureempfindliche Farbstoffe an.[6]) Als Holzschutzmittel dienen ferner H_2SiF_6, Fluorsulfonsäure (FSO_3H) und ihre Salze, endlich auch ammoniakalische Lösungen von Metallfluoriden.

Zur Wasserlöslichkeit der Fluormittel vgl. auch Carter.[7])

7. Chlorate, Chlorite und Hypochlorite

Natriumchlorat, chlorsaures Natrium, $NaClO_3$, in der Pharmazie Natrium chloricum (nicht zu verwechseln mit dem in der Pharmazie Natrium chloratum genannten Natriumchlorid NaCl!). Farblose Kristalle, in Wasser leicht löslich im Gegensatz zu Kaliumchlorat. 100 Teile Wasser lösen bei 20° 99 g $NaClO_3$, dagegen nur 7,3 g $KClO_3$.

Die Chlorate werden in den letzten Jahren in steigendem Maße für die Bekämpfung von Unkräutern auf Wegen, Plätzen usw. verwendet.

---

[1]) Carter, R. H., and Roark, R. C., Composition of fluorides and fluosilicates sold as insecticides. Journ. econ. Entom. **21**, 1928, 762—773.

[2]) Grasselli Chem. Co., A. Patent 1931367; Ref. Chem. Ztrbl. 1934, I, 1546.

[3]) Chamberlin, F. S., The apparent incompatibility of barium fluosilicate and nicotine sulphate. Journ. econ. Entom. **25**, 1932, 135, 413.

[4]) Carter, R. H., Compatibilities of insecticides. 1. Fluosilicates and cryolite with arsenates. Journ. econ. Entom. **22**, 1929, 814—814.

[5]) Carter, R. H., Calciumfluosilicate compound is not Calcium fluosilicate. Journ. econ. Entom. **25**, 1932, 707—709.

[6]) Falck, R., Über den Holzschutz im Hochbau. Flugblatt B. R. A. 1928, Nr. 91.

[7]) Carter, R. H., Solubilities of some inorganic fluorides in water at 25° C. Ind. and Engin. Chem. **20**, 1928, 814—818.

Über die Wirkungsweise dieser Salze bestehen verschiedene Ansichten. Aslander[1]) führt die Einwirkung auf einen Oxydationsvorgang und eine Zerstörung des lebenden Protoplasmas durch den freiwerdenden Sauerstoff in statu nascendi zurück. Neller[2]) nimmt an, daß die Wirkung auf einer Verminderung der Katalasetätigkeit beruht. Bei seinen Versuchen an Ackerwinde konnte er feststellen, daß in 1, 2 und 4 Fuß Tiefe die Katalasetätigkeit auf ein Viertel, die Hälfte und fünf Sechstel gegenüber der Kontrolle herabgesetzt war. Yamasaki[3]) glaubt nachgewiesen zu haben, daß die Giftigkeit von Kaliumchlorat eine Wirkung von Kaliumhypochlorit ist, das durch reduzierende Substanzen der Pflanzen, wie Glukose, Aldehyd usw. gebildet wird. Die Bildung von Reduktionsmitteln wird nach seiner Ansicht in saurem Zellsaft und, wenn die Pflanzen der Sonne ausgesetzt sind, beschleunigt. Für den Erfolg der Bekämpfung von Unkräutern mit Natriumchlorat ist es wesentlich, daß alle Pflanzen von der Lösung getroffen werden. Nach Fürst[4]) sind bei geschlossenem Bestand mindestens 2 l auf 1 qm erforderlich. Erhöht wird die Wirkung, wenn die oberirdischen Teile vor der Behandlung abgeschnitten werden. Besonders günstig ist es, wenn die Behandlung nach Regen erfolgt und diesem eine längere Trockenheit vorausgegangen ist. Die anzuwendende Konzentration des Natriumchlorates wird verschieden angegeben, nach Hessenland und Fromm[5]) kommen in Frankreich 25%ige Lösungen zur Anwendung. Korsmo[6]) gibt an, daß 4—5%ige Lösungen erforderlich sind. Nach Fürst[7]) entspricht diese Lösungsstärke mehr den tatsächlichen Erfordernissen. Aber auch mit 2—2,5%igen Lösungen hat man bei vielen Unkräutern schon recht gute Erfolge erzielt, zumal wenn man entsprechend den Vorschriften der Biologischen Reichsanstalt eine zweimalige Behandlung ($1\frac{1}{2}$ l je qm) vornimmt. Selbst wenn es gelungen ist, alle vorhandenen Pflanzen zu vernichten, so werden doch durch Anflug von Samen nach einer gewissen Zeit verschiedene Pflanzen wieder erscheinen. Die Widerstandsfähigkeit der Unkräuter ist zudem sehr verschieden. Nach einer von Korsmo[8]) gegebenen Aufstellung wurden durch 5%ige Lösung bei einmaliger Behandlung 18, bei zweimaliger Behandlung weitere neun Pflanzenarten abgetötet. Nach zwei-

---

[1]) Aslander, A., Natriumkloratets verkan pa akerdistel och andra växter. Nordisk jordbrugsforskning **1**, 1931, 1—21.

[2]) Neller, J. R., Effect of chlorates upon the catalase activity of the roots of bindweed. Journ. of Agric. Res. **43**, 1931, 183—189.

[3]) Yamasaki, M., On the cause of varietal distinctions in certain crop plants in regard to the resistance to the toxic action of potassium chlorate. Journ. of the Imper. Agric. Exp. Stat. **1**, 1931, 305—326.

[4]) Fürst, F., Chemische Pflanzengifte als Unkrautvertilgungsmittel. Prakt. Blätter f. Pflanzenbau u. Pflanzenschutz **13**, 1935, 1—27.

[5]) Hessenland, M., und Fromm, F., Über die Anwendung von Natriumchlorat als Unkrautvertilgungsmittel. Chem. Ztg. **55**, 1931, 589—590.

[6]) Korsmo, E., Unkräuter im Ackerbau der Neuzeit. Verlag Springer, Berlin 1930, S. 540.

[7]) Fürst, F., Chemische Pflanzengifte als Unkrautvertilgungsmittel. Prakt. Blätter f. Pflanzenbau u. Pflanzenschutz **13**, 1935, 1—27.

[8]) Korsmo, E., Unkräuter im Ackerbau der Neuzeit. Verlag Springer, Berlin 1930, S. 542.

maliger Behandlung waren nur *Polygonum amphibium*, *Aegopodium podagraria* und *Convolvolus arvensis* nicht vernichtet.

Auch zur Bekämpfung von Unkräutern auf landwirtschaftlichen Nutzflächen ist Natriumchlorat verwendet worden. Chabrolin[1]) konnte durch Anwendung von 1200 l einer 1%igen Natriumchloratlösung *Chrysanthemum coronarium* und *Melilotus sulcatus* vernichten. Hederich war widerstandsfähiger. Der Weizen wurde nur vorübergehend geschädigt. Nach Fron[2]) und Fron und Bertrand[3]) ist Natriumchlorat für die Bekämpfung von Unkräutern im Getreide geeignet. Die Schädigung des Getreides ist nur vorübergehend. Fürst[4]) kommt auf Grund seiner Versuche zur Bekämpfung von *Orobanche minor* in Kleebeständen zu der Ansicht, daß Natriumchlorat zur Bekämpfung von Unkräutern in wachsenden Pflanzenbeständen kaum in Frage kommen dürfte. In den letzten Jahren kommt jedoch besonders in Amerika Natriumchlorat auf Feldern nach der Ernte bis zur Wiederbestellung zur Bekämpfung schwer ausrottbarer Unkräuter zur Anwendung. Die Ansichten über die Nachwirkung des Natriumchlorates sind sehr verschieden. Nach Loomis, Bissey und Smith[5]) konnte eine Giftwirkung auf die Wurzeln in den unteren Bodenschichten noch nach 2 Jahren festgestellt werden. Loomis, Russel, Bissey und Arnold[6]) berichten weiter, daß unter normalen Verhältnissen Natriumchlorat seine Wirksamkeit $2\frac{1}{2}$ Jahre behält; in feuchtem Boden und bei Temperaturen über 20° C zersetzt es sich bald. Aslander[7]) stellte fest, daß bei Anwendung von Natriumchlorat im Spätherbst der im nächsten Frühjahr gesäte Hafer keine Schäden mehr zeigte. Er fand weiter[8]), daß Gerste empfindlicher als Hafer, Weizen und Bohnen ist. Meyer-Hermann[9]) wandte zur Bekämpfung des Huflattichs *(Tussilago farfara)* 3%ige Natriumchloratlösung auf Roggenstoppeln an. Im Frühjahr angebauter Hafer wurde nicht geschädigt. Auch Muenscher[10]) konnte bei guter Wirkung gegen die Unkräuter keine Schädigungen im nächsten Frühjahr fest-

---

[1]) Chabrolin, Ch., Le desherbage sélectif des céréales par la chlorate de soude. Compt. Rend. Acad. Agric. France **19**, 1933, 1035—1040.

[2]) Fron, G., Les chlorates et leur emploi en agriculture. Journ. Agric. prat. **8**, 1934, 241—244.

[3]) Fron, G., et Bertrand, R., Contribution à l'étude de l'influence des chlorates sur la végétation. Ann. Agron. N. S. **4**, 1934, 1—25.

[4]) Fürst, F., Chemische Pflanzengifte als Unkrautvertilgungsmittel. Prakt. Blätter f. Pflanzenbau u. Pflanzenschutz **13**, 1935, 1—27.

[5]) Loomis, W. E., Bissey, R., and Smith, E. V., Chlorates as herbicides. Science **74**, 1931, 485.

[6]) Loomis, W. E., Russel, Bissey, R., and Arnold, The absorption and movement of sodium chlorate when used as an herbicide. Journ. Americ. Soc. Agron. **25**, 1933, 724—739.

[7]) Aslander, A., Experiments on the eradication of Canada thistle, *Cirsium arvense*, with chlorates and other herbicides. Journ. of Agric. Res. **36**, 1928, 915—934.

[8]) Aslander, A., Natriumkloratets verkan pa akerdistel och andra växter. Nordisk jordbrugsforskning **1**, 1931, 1—21.

[9]) Meyer-Hermann, K., Die Bekämpfung des Huflattichs und anderer Wurzelunkräuter mit chemischen Mitteln. Dtsch. Landw. Presse **59**, 1932, 503.

[10]) Muenscher, W. C., Killing perennial weeds with chlorates during winter. Corn. Univ. Agric. Exp. Stat. Bull. **542**, 1932, 1—8.

stellen. Angewendet wurden 225—680 kg je Hektar. Nach Clouston und Hill[1]) ist nur dann mit Schädigungen im Frühjahr zu rechnen, wenn die Anwendung im Herbst zu spät erfolgt. Rathlef[2]) berichtet über Versuche in Dänemark, bei denen durch Herbstbehandlung mit 150—600 kg je Hektar der Kornertrag von Gerste und der Strohertrag von Gerste und Hafer vermindert wurde. Futter- und Zuckerrüben blieben in der Entwicklung zurück. Je später das Chlorat gestreut wurde, um so stärker war die Giftwirkung. Die Disteln wurden zu 90—99% abgetötet. Bei Versuchen der Bayerischen Landesanstalt für Pflanzenbau und Pflanzenschutz[3]) gediehen Roggen und Weizen auf Stücken, die 21 bzw. 25 Tage vor der Aussaat behandelt waren, meist gut bis mittelgut. Hafer wurde im nächsten Frühjahr nicht mehr geschädigt. Die Anwendung erfolgt nach Fürst am besten durch Ausstreuen in trockener Form. Zur Ermittlung sicherer Bekämpfungsgrundlagen sind noch weitere Versuche erforderlich. Eine weitere Anwendungsmöglichkeit für Natriumchlorat ist in der Bekämpfung von Einzelunkräutern und kleineren Unkrautnestern auf Wiesen gegeben. Unter anderem berichtet Schneider-Kleeberg[4]) über Erfolge mit chlorathaltigen Mitteln bei der Bekämpfung der Rasenschmiele *(Aira caespitosa)*. Künnemann[5]) konnte neben Rasenschmiele auch Binsen *(Juncaceen)* bekämpfen. Huflattich *(Tussilago farfara)* und Wiesenknöterich *(Polygonum bistorta)* trieben später jedoch wieder durch. Neuweiler[6]) hatte zunächst bei der Bekämpfung von Ampferarten *(Rumex)* keine Erfolge. Die Wirkung war besser, wenn die Köpfe der Pflanzen vor dem Begießen oder Bestreuen abgemäht wurden. Dasselbe beobachtete Klapp[7]) bei der Rasenschmiele. Fischer[8]) konnte bei seinen Versuchen zur Bekämpfung der Pestwurz *(Petasites officinalis)* mit einem chlorathaltigen Mittel Erfolge erzielen. Bei den Versuchen von Fürst[9]) waren *Rumex obtusifolius* bzw. *R. crispus* nach Behandlung mit Natriumchlorat, wenn die Blätter vorher abgeschnitten waren, nach 20 Tagen, und wenn sie nicht abgeschnitten wurden, nach 30 Tagen abgetötet. Das Bestreuen wirkte besser als das Begießen mit Lösungen. Nach Fron[10]) kann sogar *Ranunculus arvensis* durch Natrium- und Kaliumchlorat weitgehend vernichtet werden.

Chlorathaltige Mittel haben gegenüber arsenhaltigen Mitteln den Vorzug,

---

[1]) Clouston, D., and Hill, A., The use of chlorates as weed eradicators. Scott. Journ. Agric. **16**, 1933, 196—208.

[2]) Rathlef, H., zit. nach Fürst, F., Chemische Pflanzengifte als Unkrautvertilgungsmittel. Prakt. Blätter f. Pflanzenbau u. Pflanzenschutz **13**, 1935, 1—27.

[3]) Fürst, F., ebenda.

[4]) Schneider-Kleeberg, K., Die Bekämpfung der Rasenschmiele *(Aira caespitosa)* mit Natriumchlorat. Dtsch. Landw. Presse **53**, 1927, 318.

[5]) Künnemann, Die Bekämpfung von Grünlandunkräutern mit chemischen Mitteln. Hann. land- und forstw. Ztg. **81**, 1928, 1128.

[6]) Neuweiler, E., Unkrautvertilgungsversuche mit Natriumchlorat. Landw. Jahrb. d. Schweiz **44**, 1930, 403—411.

[7]) Klapp, E., Rasenschmielebekämpfung. Dtsch. Landw. Presse **60**, 1933, 320.

[8]) Fischer, Jos., Hedit gegen Pestwurz. Nachr. über Schädlingsbek. **8**, 1933, 124—127.

[9]) Fürst, F., Chemische Pflanzengifte als Unkrautvertilgungsmittel. Prakt. Blätter f. Pflanzenbau u. Pflanzenschutz **13**, 1935, 1—27.

[10]) Fron, G., Le chlorate et la destruction des renonculus. Journ. Agric. prat. **97**, 1933, 499—501.

daß sie verhältnismäßig ungiftig sind. Bei Anwendung von Lösungen besteht im allgemeinen für das Vieh keine Gefahr. Ob das Salz als solches schädlich werden kann, ist unter anderen von Brigl und Windheuser[1]) untersucht worden. Sie verfütterten 2—3 Monate lang täglich 10—20 g Natriumchlorat an Hammel und Ziegen, ohne daß eine Beeinträchtigung des Gesundheitszustandes beobachtet wurde. Allerdings trat bei Hammeln eine Gewichtsabnahme, bei Ziegen eine Abnahme des Milchertrages ein. Es empfiehlt sich, auf Weiden, die mit Natriumchlorat behandelt sind, das Vieh erst nach stärkeren Niederschlägen zu bringen.

Natriumchlorat hat die Eigenschaft, daß es sehr schnell ausgewaschen wird. Infolgedessen kann es unter Umständen bei starken Regenfällen auf benachbarte Flächen gespült werden. So berichtet Kotte[2]), daß in der Nähe eines Bahndammes Kartoffeln starke Schädigungen zeigten. Osterwalder[3]) berichtet über Schäden an Reben und beschreibt auch die Erkennungsmerkmale für Chloratschäden.

Ein Nachteil des Natriumchlorates besteht darin, daß es bekanntlich besonders beim Vermischen mit brennbaren Stoffen explosive Gemenge ergibt. Mit Natriumchloratlösung befeuchtete Kleider, Schuhe und Holzwerk sind leicht entzündlich. Wäßrige Natriumchloratlösungen sind ungefährlich. Mit 2%igen Lösungen behandelte Pflanzen brennen nicht leichter als dürres Gras. Dagegen soll nach Wöhrl[4]) mit 10%igen Lösungen behandeltes Holz rasch Feuer fangen können. Als Behälter sind nicht Holzfässer, sondern nur Eisen- und Emaillegefäße zulässig, die wegen der Hygroskopizität des Natriumchlorats geschlossen zu halten sind. Es ist daher versucht worden, durch Zusatz von hygroskopischen Salzen diese Gefahr herabzusetzen. Besonders Kalziumchlorid und Magnesiumchlorid sind für diesen Zweck verwendet worden. Nach Chabrolin[5]) wird dies durch diese Salze erreicht. Dieselbe Feststellung machte Cook[6]), die Feuergefährlichkeit wurde herabgesetzt. Hessenland, Fromm und Saalmann[7]) beobachteten, daß die Feuergefährlichkeit abnahm durch Zusatz von Chloriden, ohne daß die Wirkung gegen Unkräuter wesentlich vermindert wurde. Durch Zusatz von 2% Chlorid wurde die Korrosionswirkung gegen Stahl, Messing, Zink und Kupfer merklich erhöht. Die Zersetzlichkeit des Natriumchlorats wird nach Amiel[8]) auch durch Alkaliazetat vermindert.

---

[1]) Brigl, P., und Windheuser, C., Über Verfütterung von Natriumchlorat an Schafe und Ziegen. Landw. Vers. Stat. **109**, 1929, 225—235.

[2]) Kotte, W., Schäden an Kulturpflanzen durch Unkrautbekämpfung der Reichsbahn. Nachrichtenbl. f. d. Dtsch. Pflanzenschutzd. **12**, 1932, 2—4.

[3]) Osterwalder, A., Immer wieder Natriumchloratvergiftungen an Reben. Schweiz. Ztschr. f. Obst- u. Weinbau **44**, 1935, 441.

[4]) Wöhrl, Ztschr. Organ f. d. Fortschr. d. Eisenbahnwesens **18**, 1926.

[5]) Chabrolin, Ch., Le desherbage sélectif des céréales par la chlorate de soude. Compt. Rend. Acad. Agric. France **19**, 1933, 1035—1040.

[6]) Cook, W. H., Fire hazards in the use of oxidizing agents as herbicides. Canad. Journ. of Res. **8**, 1933, 509—544.

[7]) Hessenland, M., Fromm, F., und Saalmann, L., Über die Anwendung von Chloraten zur Unkrautvertilgung. IV. Mitt. Über chloridhaltige Chloratlösungen. Chem. Ztg. **57**, 1933, 641—643.

[8]) Amiel, Einwirkung der Chlorate auf S, Se und Te. Compt. Rend. Acad. Sci. **198**, 1934, 1033—1035.

In Deutschland ist in den letzten Jahren eine große Zahl von Mitteln in den Handel gekommen, die als wirksamen Bestandteil Natriumchlorat und meist zur Herabsetzung der gefährlichen Eigenschaften des Chlorats stabilisierende, alkalische, mehr oder weniger feuerlöschende Verbindungen enthalten. Nach einem Patent der I. G.-Farbenindustrie[1]) kann die Feuergefährlichkeit des Natriumchlorats dadurch beseitigt werden, daß entweder nach dem Absterben der Unkräuter mit reduzierenden Verbindungen gespritzt wird, oder daß dem Chlorat solche reduzierenden Schwefelverbindungen zugesetzt werden, die in verdünnter Lösung nicht mit Chlorat reagieren, es aber nach dem Eintrocknen zerstören.

Kalziumchlorat, $Ca(ClO_3)_2$. An Stelle des Natriumchlorates hat man vielfach versucht, das billigere und unter keinen Umständen feuergefährliche Kalziumchlorat zu verwenden.[2]) Ein Fertigpräparat ist Sinaflor. Durch Patent ist der I. G.-Farbenindustrie ein Verfahren geschützt, nach dem ein technisches Kalziumchlorat mit 97,5% $Ca(ClO_3)_2 \cdot 2\,H_2O$, 1,5% $CaCl_2$ und 1% NaCl gewonnen wird.[3]) Dem Amerikaner Chipman[4]) sind Gemische aus Natriumchlorat und Kalziumchlorid patentiert.

Eisen- und Zinnchlorate sind der I. G.-Farbenindustrie als leichtzersetzliche Mittel gegen Unkraut geschützt.

Ammoniumchlorat, NH_4ClO_3, ist durch seine Explosivität als Unkrautvertilgungsmittel durchaus ungeeignet. Schon vor dem Mischen von Alkalichloraten mit Ammoniumsalzen muß gewarnt werden.[5])

Chlorite an Stelle der Chlorate wurden zur selektiven Unkrautbekämpfung vorgeschlagen, weil dadurch Gräser erhalten bleiben. Zusatz von NaH_2PO_4 soll die Wirkung steigern.[6])

Chlorkalk, $Ca\begin{<}{Cl}{OCl}$. Molz[7]) verwendete 10—12%igen Chlorkalk, der durch Strecken der üblichen 20%igen Ware mit Ätzkalk gewonnen war, zur Nematodenbekämpfung. Durch die Anwendung des Mittels werden die Larven zunächst „aus den Eiern und Zysten hervorgelockt" und verfallen dann in einen starreartigen Reflexzustand, der nach einiger Zeit zum Tode führt. Nach Sokolow[8]) ist ein Gemisch aus 1 Teil Chlorkalk und 4 Teilen Asche 2—2,5 dz je Hektar für die Bekämpfung von Ackerschnecken geeignet. Vgl. auch S. 167.

---

[1]) D.R.P. 460546.

[2]) Barnett, H. L., and Hanson, H. C., Control of leafy spurge and review of literature on chemical weed control. Agric. Exp. Stat. North Dakota Bull. **277**, 1934; Hulbert, H. W., Spence, H. L., and Benjamin, L. V., The eradication of *Lepidium draba* Journ. Am. Soc. Agron. **26**, 1934, 858—864.

[3]) D. R. P. 549645.

[4]) D. R. P. 553 612. 1932.

[5]) Potjewijd, T., Ein Fall von spontaner Zersetzung von Ammoniumchlorat. Pharmac. Weekblad **72**, 1935, 68—69; Chem. Ztrbl. 1935, I, 2238.

[6]) Mathieson Alkali Works Inc. A. P. 1930781. Chem. Ztrbl. 1934, I, 1547.

[7]) Molz, F., Über die Bekämpfung der Rübennematoden *(Heterodea Schachtii)* mit reizphysiologisch wirkenden Stoffen. Ztrbl. f. Bakt. II **81**, 1930, 92—103.

[8]) Sokolow, A., Neues über die Lebensgewohnheiten und die Bekämpfung der Ackerschnecken. Mitt. (Stornik) d. Inst. f. Pflanzenschutz, **7**, 1933, 39—48 (russisch).

8. Säuren und Peroxyde

Schwefeldioxyd, SO_2, das beim Verbrennen von Schwefel oder Schwefelkohlenstoff entsteht, ist ein stechend riechendes farbloses, giftiges Gas vom spezifischen Gewicht 2,213 bezogen auf Luft. 1 l SO_2 wiegt 2,86 g. SO_2 kommt als Flüssigkeit vom spezifischen Gewicht 1,4 und dem Siedepunkt -10^0 in Stahlflaschen in den Handel. Als viskose Flüssigkeit mit Zusatz von Milchsäure oder milchsauren Salzen kommt schweflige Säure unter dem Namen Sulfoliquid in den Handel.

Eine Anwendung an lebenden Pflanzen ist im allgemeinen nicht üblich, da das Gas ein starkes Pflanzengift ist. Bekannt ist das Ausschwefeln von Fässern und Einmachgläsern. Im Pflanzenschutz spielt Schwefeldioxyd bei der Bekämpfung unterirdisch lebender Tiere besonders von Feld- und Wühlmäusen eine Rolle. Meist werden in besonderen Vergasungsapparaten die Patronen entzündet und die Gase in die Gänge und Baue eingeleitet. Die Patronen bestehen meist aus Schwefel, Sägespänen, Salpeter und anderen Stoffen. Die Zusammensetzung der Verbrennungsgase wechselt mit dem Mischungsverhältnis der genannten Stoffe. Oft entsteht fast gar kein SO_2, sondern überwiegend H_2S, CO, CO_2 und Kohlenoxysulfid COS, das mit feuchter Luft weiter in CO_2 und H_2S zerfällt.

In Frankreich ist Schwefeldioxyd zur Winterbekämpfung von tierischen Schädlingen an Reben verwendet worden. Dabei werden Zinkblechhauben oder leere Tonnen über die einzelnen Stöcke gestülpt und der Schwefel darunter zur Entzündung gebracht. Nach Bourcart[1]) kann ein Arbeiter täglich bei Benutzung von 20 Blechhauben 1000 Stöcke behandeln. Nach Hollrung[2]) ist die Tagesleistung von 3 Arbeitern mit 12 Apparaten nur 350—400 Stöcke. Hollrung gibt ferner an, daß für eine Blechhaube von 190 × 40 cm Größe 15 g Schwefel und eine Einwirkungsdauer von 10 Minuten ausreichend ist. Bei Regen und wenn die Temperatur bis in die Nähe des Gefrierpunktes gesunken ist, darf die Behandlung nicht vorgenommen werden. Neuerdings hat sich Schwefeldioxyd bei der Entseuchung abgeernteter Gewächshäuser sehr bewährt. Die Angaben über die Menge Schwefels, die für 1 cbm Raum erforderlich ist, schwanken sehr. Guba[3]) hatte mit 4,2 g Schwefel auf 1 cbm bei der Abtötung von Sporen von *Cladosporium fulvum* gute Erfolge, während Small[4]) 26,4 g, Williams[5]) 33,6 g und Makemson[6]) sogar 85,7 g Schwefel für 1 cbm für erforderlich halten. Bei Versuchen von

---

[1]) Bourcart, zit. nach Trappmann, W., Schädlingsbekämpfung, Verlag Hirzel, Leipzig 1927, S. 33.

[2]) Hollrung, M., Die Mittel zur Bekämpfung der Pflanzenkrankheiten. 3. Aufl. Berlin 1923, S. 121—122.

[3]) Guba, E. F., Tomato leaf-mold: The use of fungicides for its control in greenhouses. Mass. Agric. Exp. Stat. Bull. 248, 1929; Trappmann, W., Schädlingsbekämpfung im Gewächshaus. Flugbl. 104/105 der Biol. Reichsanstalt.

[4]) Small, T., Tomato leaf mould. 15. Ann. Rept. Exp. and Res. Stat., Cheshunt, Herts. 1929. 1930.

[5]) Williams, P. H., Tomato leaf mould. 11. Ann. Rept. Cheshunt Exp. and Res. Stat., Hertfordshire 1925, 1926.

[6]) Makemson, W. K., The leaf mould of tomatoes, caused by *Cladosporium fulvum Cke.* Mich. Acad. Sci. Rept. 1918.

van der Meer[1]) genügten in dichten Gewächshäusern bereits 2,5 g bei 20 Minuten Einwirkungsdauer für die Abtötung von Sporen von *Cladosporium fulvum*. In der Praxis jedoch, als die Gewächshäuser nicht dicht waren, waren 10 g Schwefel auf 1 cbm und eine zweistündige Einwirkung für befriedigende Erfolge nötig. Die verschiedenen Angaben über die erforderlichen Mengen sind deshalb wohl dadurch zu erklären, daß die Gewächshäuser, in denen die Versuche angestellt wurden, mehr oder weniger dicht waren.

Schwefelsäure, H_2SO_4, zuerst als Mittel zur Beizung von Rübenknäuel verwertet (S. 213), hat als Fungizid nur geringe Bedeutung. Nach Galloway[2]) erzielt man mit 2%iger Schwefelsäure gute Erfolge bei der Bekämpfung von *Mycosphaerella fragariae*. Die Blätter der bald nach der Ernte bespritzten Pflanzen gehen zwar zugrunde, doch erscheinen bald wieder gesunde Blätter. Nach Kölpin Ravn, Ferdinandsen, Lind und Rostrup[3]) ist eine 2%ige Schwefelsäure als Winterbekämpfungsmittel gegen den amerikanischen Stachelbeermehltau geeignet. Capus[4]) fand, daß die durch *Leptosphaeria herpotrichus* verursachte Fußkrankheit des Getreides mit Schwefelsäure bekämpft werden kann. Neuerdings stellte auch Carré[5]) fest, daß Weizen, der, als er 40 cm hoch war, zur Unkrautbekämpfung mit 20%iger Schwefelsäure bespritzt war, nicht von Fußkrankheiten befallen wurde. Capus und Carré führen die Wirkung der Schwefelsäure darauf zurück, daß die unteren Blätter zerstört werden, so daß der Erreger keine Angriffsflächen hat. Schmidt und Feistritzer[6]) haben festgestellt, daß durch die Behandlung des Bodens mit Schwefelsäure die Fußkrankheiten eingedämmt werden können.

In letzter Zeit hat die Schwefelsäure eine weitere Verwendung als Pflanzenschutzmittel in England gefunden. Bates und Martin[7]) konnten dadurch, daß sie Kartoffelstrünke mit Schwefelsäure spritzten und vernichteten, die Infektion der Knollen mit *Phytophthora infestans* verhindern. 10%ige Säure zeigte fast ebenso gute Erfolge wie 20%ige. Selbst im Jahre 1934, als Phytophthora nur in geringem Maße auftrat, konnte noch ein Mehrertrag durch die Behandlung erzielt werden.

Nach Ravaz[8]) wirkt eine 10%ige Lösung gegen die Anthraknose des Weinstockes.

---

[1]) Van der Meer, J. H. H., Maatregelen ter voorkoming eener ernstige aantasting der tomaten door de schimmel *Cladosporium fulvum Cke.* („Meeldauw"). Tijdschrift over Plantenziekten **37**, 1931, 69—90.

[2]) Galloway, zit. nach Hollrung, M., Die Mittel zur Bekämpfung der Pflanzenkrankheiten. 3. Aufl. Berlin 1923, S. 125.

[3]) Kölpin Ravn, F., Ferdinandsen, F., Lind, J., en Rostrup, S., Oversight over Haferbrugsplanternes Sygdomme i 1916 og 1917. Tidskr. f. Planteavl. **26**, 1919, 298—334.

[4]) Capus, J., Die Wirkung der Schwefelsäure auf die Fußkrankheit des Getreides *(Leptosphaeria herpotrichoides)*. Compt. rend. Acad. d'Agric. France **1**, 1915, 224—231.

[5]) Carré, G., L'acide sulphurique et le pietin du blé. Journ. d'Agric. Prat. **97**, 1933, 282—283.

[6]) Schmidt, E. W., und Feistritzer, W., Beiträge zur Fußkrankheit des Getreides und ihrer Bekämpfung. Arch. f. Pflanzenbau **10**, 1934, 391—421.

[7]) Bates, G. H., and Martin, L. D., Sulphuric acid spraying of potato haulm to prevent late infection of the tubers with blight. Journ. of Min. of Agric. **42**, 1935, 231—235.

[8]) Ravaz, L., Traitement de l'Anthracnose. Prog. Agric. et Vitic. **74**, 1920, 103—104.

Besondere Bedeutung hat die Schwefelsäure als Unkrautbekämpfungsmittel erlangt. Die ersten Versuche wurden von Gelpke[1]). Rabaté[2]) und Morettini[3]) gemacht. Nach Martin[4]) werden in Frankreich jährlich 520000 acre (rund 200000 ha) mit Schwefelsäure zur Unkrautbekämpfung verwendet. Auch in England ist diese Art der Unkrautbekämpfung in den letzten Jahren mehr und mehr eingeführt worden. Während 1931 die Schwefelsäure kaum angewendet wurde, wurden 1933 schon 5570 acre (= 2250 ha) behandelt. Die Wirkung der Schwefelsäure hat man zunächst auf Plasmolyse zurückgeführt. Man nahm an, daß durch Wasserentzug das Protoplasma abgetötet wird. Gelpke stellte jedoch fest, daß die Behandlung mit Schwefelsäure gar nicht erst Plasmolyse bewirkt, sondern daß der gesamte Zellinhalt unmittelbar fixiert wird und abstirbt. Der Zellsaft färbt sich rosa. Die Chlorophyllkörner nehmen einen gelbgrünen Ton an. Aslander[5]) beobachtete, daß Zellen, die 5 Minuten lang in 0,5%ige Schwefelsäure gebracht wurden, eingingen, ohne daß Plasmolyse beobachtet wurde. Aslander fand ferner, daß das Chlorophyll bereits durch sehr geringen Schwefelsäurezusatz braun gefärbt wird und sich folgendermaßen zersetzt: $C_{55}H_{72}O_5N_4Mg + H_2SO_4 = C_{55}H_{72}O_5N_4H_2 + MgSO_4$. An Schnitten durch behandelte Blätter konnte Aslander beobachten, daß die Säure schnell in das Blatt eindringt. Das Protoplasma war grützig, die Chloroplasten aufgelöst, dagegen schienen die Zellwände nicht angegriffen zu sein. Nach den Beobachtungen von Aslander kommt die Säure durch die Spaltöffnungen in das Innere der Blätter, Bei 30° C trat das Absterben in 30—60 Minuten ein, bei 6° C erst nach 4—5 Stunden. Bei trockenem Wetter macht sich die Einwirkung schneller bemerkbar als bei feuchtem. Wenn mindestens $\frac{1}{2}$ Stunde zwischen der Behandlung und dem nächsten Regen liegt, tritt die Wirkung ein. Aslander konnte auch die Frage klären, weshalb die Angaben über die für die Abtötung notwendigen Konzentrationen so sehr schwanken. Er fand nämlich, daß Pflanzen von *Sinapis arvensis*, die in einem feuchten warmen Treibhaus aufgewachsen waren, bereits nach Bespritzen mit einer 1,5%igen Schwefelsäurelösung abgetötet wurden, während für die Abtötung von Pflanzen, die im Winter im Freien gewachsen waren, eine solche von 5% erforderlich war. Da die unter ungünstigen Bedingungen aufgewachsenen Pflanzen einen höheren Gehalt an Aschen- und Trockensubstanz aufwiesen, ist Aslander der Ansicht, daß diese infolgedessen eine größere Säuremenge neutralisieren können als die unter günstigen Bedingungen aufgewachsenen. Die Angaben über die bei der Unkrautbekämpfung erforderlichen Konzentrationen der Schwefelsäure schwanken stark, das ist darauf zurück-

---

[1]) Gelpke, W., Beiträge zur Unkrautbekämpfung durch chemische Mittel, insbesondere durch Schwefelsäure. Hannover 1914, 72 S.

[2]) Rabaté, Emploi de l'acide sulfurique pour la destruction des mauvaises herbes dans les champs de blé. Montpellier 1912.

[3]) Morettini, A., L'impiege dell' acid solforica per combatere le erbe infeste ne frumente. Staz. Sperim. Agrar. Ital. **48**, 1915, 693—716.

[4]) Martin, L. D., Spraying weeds in cereals with sulphuric acid. Journ. Min. Agric. London **40**, 1934, 1129—1135.

[5]) Aslander, A., Sulphuric acid as a weed spray. Journ. of Agric. Res. **34**, 1927, 1065 bis 1091.

zuführen, daß die Wirkung außer von dem Entwicklungszustand der Pflanzen auch noch stark von äußeren Bedingungen abhängig ist. Außerdem ist zu beachten, daß verschieden konzentrierte Säuren im Handel sind. Nach Martin[1]) muß eine 77%ige Schwefelsäure, je nach dem, welches Unkraut bekämpft werden soll, in verschiedenen Konzentrationen verwendet werden. Für 1 ha sind rund 1000 l Flüssigkeit erforderlich. Die Befürchtung, daß der Boden durch die Schwefelsäurebehandlung stark angesäuert wird, hat sich bei eigenen und bei Versuchen von Martin nicht bestätigt.

Da bei nicht richtiger Durchführung das Verdünnen der konzentrierten Schwefelsäure unter Umständen gefährlich ist, hat man versucht, die Schwefelsäure in streubarer Form zu bringen. Der Fa. „Chinoin" in Ujpest bei Budapest ist ein Verfahren zur Überführung von flüssiger oder gasförmiger Schwefelsäure in streubare Form patentiert.[2]) Nach einem weiteren Patent[3]) erhält man ein streufähiges Schwefelsäure enthaltendes Präparat dadurch, daß man Schwefelsäure mit Gichtstaub mischt.

Zur Frostabwehr im Wein-, Obst- und Gartenbau sind wiederholt die zur Verschleierung von Truppenbewegungen im Kriege benutzten Säurenebel vorgeschlagen worden. Sie lassen sich aus einem Gemisch Schwefelsäureanhydrid (SO_3) und Chlorsulfonsäure (SO_2OHCl) entwickeln. Dazu dienen sog. Säurespritzgeräte und Kalkgeräte. Bei ersteren wird Säurenebel durch Hinwegblasen von Preßluft über die Säure erzeugt, bei letzteren läßt man die Säure auf gebrannten Kalk tropfen, wobei infolge der dabei eintretenden lebhaften Reaktion Säurenebel entstehen. Die Kalkgeräte sollen einen feineren Nebel geben als Säurespritzgeräte. Die anfangs aus einem Gemisch feinster Teilchen von SO_3 und SO_2OHCl bestehenden Nebel gehen erst in dichte Nebelschwaden über, wenn sich diese Säuren durch die Feuchtigkeit der Luft in Schwefelsäure und Salzsäure umbilden. Klages[4]) erzeugt einen SO_3-haltigen, sehr feinen Nebel mit 8—10 μ großen Teilchen aus SO_2 bei 200—300° mittels Kontaktstoffen.

Nach Hilgendorff[5]) werden Reben durch die Nebel bis zu 100 m Entfernung von der Nebelquelle geschädigt. Ext[6]) hält das Verfahren auf großen Flächen in der Ebene bei Strahlungsfrösten, nicht in hügeligem Gelände bei Kaltluftströmungen für brauchbar. Nach Ext sollen Nebel von 10—20 mg je Kubikmeter Raum in mehrere Meter dicker Schicht genügen und die Kosten nur 4 ℳ je Hektar betragen. Nach Erfahrungen in USA. sollen Säurenebel keinen ge-

---

[1]) Martin, L. D., Spraying weeds in cereals with sulphuric acid. Journ. Min. Agric. London **40**, 1934, 1129—1135.

[2]) D. R. P. 540173 Kl. 45 l, Gr. 5, 1931.

[3]) D. R. P. 554148 Kl. 45 l, Gr. 5, 1930.

[4]) D. R. P. 567734, 1933.

[5]) Hilgendorff, G., Über die Verwendung von Säurenebeln im Pflanzenschutz. Nachrichtenbl. f. Deutsch. Pflanzenschutzd. **11**, 1931, 9—10.

[6]) Ext, W., Phytotoxische Versuche mit neuartigen künstlichen sog. Säurenebeln zur Abwehr von Nachtfrostschäden in Baumschulen, Weinbergen und sonstigen gärtnerischen Kulturen. Angew. Bot. **13**, 1931, 262—289; ders., Neue Erfahrungen über die Verwendung von Säurenebeln zur Frostverhütung. Nachrichtenbl. f. d. Deutsch. Pflanzenschutzd. **11**, 1931, 81—82.

nügenden Schutz gegen Frost bieten.[1]) Dratschew[2]) hält SO_3- und HCl-Nebel ebenfalls für unbrauchbar und schlägt dafür vor: Gemische aus Metallpulvern und organischen Chlorverbindungen mit oder ohne kohlenstoffreiche organische Stoffe, ferner NH_4Cl-Rauch.

Salzsäure, HCl, läßt sich nach Molz[3]) als Beizmittel für Getreide verwenden.

Arsenige Säure s. Arsenverbindungen S. 406.

Wasserstoffsuperoxyd, Hydroperoxyd, H_2O_2, in wäßrigen Lösungen bei Abwesenheit jeder Spur Alkali (auch Glas) ziemlich haltbare, in Lösungen über 30% (Perhydrol) sehr vorsichtig zu handhabende, in wasserfreiem Zustand äußerst explosive Flüssigkeit. Es ist in verdünnten und konzentrierten Lösungen (10—40%) als Beizmittel vorgeschlagen worden.[4]) Bei Untersuchungen von Pichler[5]) hat sich aber gezeigt, daß das Mittel für Beizzwecke nicht brauchbar ist.

II. Organische Grundstoffe

1. Gasförmige organische Verbindungen

Die gasförmigen Stoffe sind durch ihren Aggregatzustand die gegebenen Vergasungsmittel. Andererseits werden zur Vergasung keineswegs nur solche Stoffe verwandt, die bereits bei gewöhnlicher Temperatur gasförmig sind, sondern auch eine Reihe flüssiger oder sogar fester Stoffe mehr oder minder hohen Siedepunktes, die jedoch in jedem Falle durch hohe Flüchtigkeit ausgezeichnet sind. Unter den drei hier behandelten Stoffen dient der Formaldehyd in gelöster Form auch anderen Zwecken. Literatur:[6])

Äthylenoxyd $CH_2{-}O{-}CH_2$, durch Einwirkung von Kalilauge auf Äthylenchlorhydrin oder auch direkt aus Äthylen herstellbar, ist eine leicht bewegliche, farblose, in Wasser und organischen Lösungsmitteln lösliche Flüssigkeit vom Sdp. + 10,2°, spez. Gew. der Flüssigkeit 0,887 (9°), Dichte des Gases (Luft gleich 1) 1,52, Litergewicht des Gases 1,97 g, Entflammungspunkt —57°. Die untere Explosionsgrenze beträgt nach der Chemisch-Technischen Reichsanstalt 5,1%. Peters und Ganter[7]) fanden, daß sie bei einem Unterdruck von — 700 mm Hg auf 10 g pro m^3 sinkt. Auch die obere Explosionsgrenze zieht sich entsprechend weit herunter. Bei der Lagerung von Äthylenoxyd wurden Polymerisationsvorgänge beobachtet, die die Verwendbarkeit des Gases stark herabsetzen.

---

[1]) Young, F. D., Frost and the prevention of frost damage. U. S. Dept. Agric. Farm. Bull. Nr. **1583**, 1929, 62 S.

[2]) Dratschew, S. M., Die künstlichen Nebel als Frostschutz. G. Chimici **28**, 1934, 3—8; Ref. Chem. Ztrbl. 1934, I, 2816.

[3]) D.R.P. Nr. 583605, 1933.

[4]) D.R.P. Nr. 576815; Kisser, J., und Portheim, L., Versuche über die Verwendbarkeit von Wasserstoffsuperoxyd. Phytop. Ztschr. **6**, 1934, 409—426.

[5]) Pichler, F., Über die Verwendbarkeit von Wasserstoffsuperoxyd als Saatgutbeizmittel. Phytop. Ztschr. **8**, 1935, 245—251.

[6]) Frickhinger, H. W., Gase in der Schädlingsbekämpfung. Berlin 1934; Flury, F., u. Zernik, F., Schädliche Gase. Berlin 1931.

[7]) Peters, G., u. Ganter, W., Die Explosionsgrenzen von Äthylenoxyd, Blausäure und Schwefelkohlenstoff bei Unterdruck. Angew. Chem. **51**, 1938, 29—33.

Man betrachtet Äthylenoxyd neuerdings als brauchbares Vergasungsmittel zur Schädlingsbekämpfung, das bei guter insektizider Wirkung den für Blausäure bestehenden Nachteil sehr großer Giftigkeit für Warmblüter nicht besitzen soll, Metalle, Farben, Stoffe, trockene Nahrungsmittel nicht angreift, keinen Geruch hinterläßt und hohes Durchdringungsvermögen (höher als SO_2) besitzt. Es kommt als Flüssigkeit in Stahlzylindern in den Handel, meist mit Zusatz von Kohlensäure, weil Äthylenoxyd allein sich aus den als Behälter dienenden Stahlflaschen nur schlecht vergasen und verteilen läßt. Gleichzeitig setzt CO_2 seine Entflammbarkeit herab.[1]) Bekannte Präparate sind die Äthylenoxyd-Kohlensäurengemische *T-Gas* (10 : 1), *Aetox* (1 : 2) und *Cartox* (1 : 9) sowie das gegen Insekten und Bakterien verwendbare *T-Gas IB*, eine Mischung von T-Gas und Formaldehyd. Formaldehyd und auch Azetaldehyd sollen nach Goldschmidt[2]) die Wirksamkeit des Gases erhöhen und zugleich als Warnstoff dienen. Ein Äthylenoxyd-Kohlensäuregemisch kann man sich auch durch Abfüllen reinen Äthylenoxyds aus Stahlflaschen in Glassyphons und Sättigung des Äthylenoxyds darin mit Kohlensäure selbst bereiten.[3])

Die Verwendung von Äthylenoxyd unterliegt gesetzlichen Bestimmungen; auch sind zur Verhütung von Explosionen bei Äthylenoxyddurchgasungen, die durch Funkenbildung an elektrischen Anlagen entstehen können, Verordnungen erlassen worden.[4])

Bei Insekten führt die Begasung zu einem typischen „Spättod". Beim Menschen ruft Äthylenoxyd nach längerem Einatmen Zyanose hervor.[5]) Flury[6]) hält schon eine Atmosphäre mit 0,5 g/cbm für bedenklich, mit 1 g/cbm für gefährlich. Die Vergiftung verläuft nach Flury auch beim Menschen in zwei Phasen, einer primären, rein narkotischen, mit mäßigen lokalen Reizwirkungen und einer sekundären, erst nach Tagen und selbst mehreren Wochen auftretenden durch allgemeine Zellgiftwirkungen charakterisierten. Sein Geruch ist zu gering, um als Warnung zu dienen, dagegen kann die Reizung von Augen und Nase, die schon bei verhältnismäßig harmloser Konzentration eintritt, als Warnzeichen gelten.

Anwendung findet T-Gas zur Ungezieferbekämpfung, während Cartox zur Getreideentseuchung bei Silolagerung benutzt wird.

Propylenoxyd, $CH_3—CH_2—CH_2$ (O), Sdp. 35°, mit Wasser und organischen Lösungsmitteln mischbare Flüssigkeit, im übrigen von ähnlichen Eigenschaften wie Äthylenoxyd, versucht man für ähnliche Zwecke wie dieses zu benutzen. Die Goldschmidt A. G. wendet beide

---

[1]) Chem. Ztrbl. 1933, II, 1069.

[2]) Goldschmidt, Th., D. R. P. 252034, 1932.

[3]) Näheres darüber Schädlingsbekämpfung mit hochgiftigen Stoffen, Heft 2, Äthylenoxyd von Lentz, O., u. Gaßner, K. Verlag Richard Schoetz, Berlin 1934.

[4]) Reichsverordnungen vom 26. 2. 32, Reichsgesetzblatt 1932, I, 97; 1934, I, 136, 1260; Amtliche Pflanzenschutzbest. Bd. IV, 52; Bd V, 64; Rundschreiben des Reichsministeriums für Ernährung und Landwirtschaft vom 29. 9. 32; Ausführungsbest. f. Preußen vom 26. 4. 32 (V. W. 1932, 415), für Bayern vom 11. 3. 32 (G. Bl. 1932, 169), für Sachsen vom 10 3. 32 (G. Bl. 1932, 25).

[5]) Cotton, R. T., u. Roark, R. C., (Äthylenoxyd als Räuchermittel). Ind. and Engin. Chemistry **20**, 1928, 805; Chem. Ztrbl. 1928, II, 2170.

[6]) Flury, F., Über Äthylenoxyd (T-Gas). Ztschr. f. Angew. Chem. **43**, 1930, 1013.

Stoffe für sich oder als Gemisch gegen Ungeziefer an.[1]) Harvey[2]) hält Propylenoxyd und Äthylenoxyd für wirksamere und geeignetere Unkrautbekämpfungsmittel als Chlorate und Chloride.

Blausäure, Zyanwasserstoff, HCN, farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit vom Sdp. + 25,7° und Smp. — 14°, spez. Gew. der Flüssigkeit 0,682, spez. Gew. des Gases (Luft = 1) 0,95, Litergewicht des Gases 1,20 g bei 0° und 760 mm. In jedem Verhältnis mit Wasser, Alkohol und Äther mischbar. Nach der Chemisch-Technischen Reichsanstalt liegt die untere Explosionsgrenze bei 12,75 Vol.%, während bei Entwesungen nur Konzentrationen bis zu 3 Vol.% verwendet werden. Blausäure ist nur in ganz reinem Zustand unverändert haltbar. Schon Spuren von Wasser oder Ammoniak wirken auf die Dauer zersetzend unter Bildung tiefbrauner Polymerisate. Aufbewahrung in Stahlflaschen scheint besonders leicht zu Explosionen zu führen.

In U. S. A. werden aber Fässer mit 97%iger HCN für die Bekämpfung von Citrusschädlingen über weite Strecken versandt. Die schon beobachtete, zum Zerplatzen der Behälter führende Zersetzung von in Kieselgur aufgesaugter Blausäure wird anscheinend durch Umsetzung mit alkalischen Bestandteilen des Kieselgurs unter Bildung von NH_3 und Auslösung von Polymerisationsvorgängen veranlaßt.

Zusatz von gekörntem Kalziumchlorid macht wasserfreie Blausäure etwas haltbarer, wässerige Lösungen werden durch Zusatz von Mineralsäure haltbarer.

Es sind auch Präparate bekannt, die Additionsverbindungen aus 3 Mol. HCN und 1 Mol. $ZnCl_2$, aufgesaugt in indifferentem Material enthalten und bei Zugabe von Wasser die Blausäure freigeben.

Blausäure riecht durchdringend kratzend, in starker Verdünnung nur schwach nach bitteren Mandeln und gehört zu den stärksten aller bekannten Gifte. Die tödliche Dosis für den Menschen liegt bei etwa 1 mg je Kilo Körpergewicht. Nach Flury und Heubner[3]) kann der Mensch Luft mit weniger als 40—50 mg/cbm dauernd ohne Schaden einatmen, während 60—70 mg/cbm schon gefährlich sind. Auch durch die Haut kann Blausäure aufgenommen werden und sogar zum Tode führen. Gegenmittel, die aber meist zu spät kommen werden, sind künstliche Sauerstoffzufuhr, intravenöse Injektion von Äther, Kampfer, Natriumthiosulfat $Na_2S_2O_3$ oder Natriumtetrathionat $Na_2S_4O_6$[4]), Einnehmen einer frisch bereiteten Mischung von MgO und $FeSO_4$-lösung, oder H_2O_2 oder Dioxyazeton.[5])

Blausäure wird als Atemgift gegen Gewächshausschädlinge[6]), Orangen- und Zitronenschädlinge (Zeltverfahren), ferner gegen Mehlmotten in Mühlen und

[1]) Goldschmidt, A. G., Can. P. 301686; Chem. Ztrbl. 1933, II, 3749.

[2]) Harvey, R. B., The action of toxic agents used in the eradication of noxious plants. Indian Journ. agric. Sci. **2**, 332—337; Chem. Ztrbl. 1933, II, 3032.

[3]) Flury, F., u. Heubner, W., Entgiftung eingeatmeter HCN. Bioch. Ztschr. **95**, 1919, 294—256.

[4]) Science, N. S. **78**, 1933, 145.

[5]) Chem. Ind. 1929, Nr. 27, Beilage S. 30.

[6]) Hülsenberg, Versuche mit Kalziumzyanid zur Bekämpfung von Gewächshausschädlingen. Ztschr. f. angew. Entom. **14**, 1928, 285—315; Miles, H. W., On the control of glass house insects with calcium cyanide. Ann. appl. Biology **14**, 1927, 240—246; Moore, W., Calciumcyanide. Journ. econ. Entom. **17**, 1924, 104—106; Trappmann, W., Schädlingsbekämpfung im Gewächshaus. Flugblatt **104/108** der Biol. Reichsanstalt Berlin. Peters, G., Blausäure zur Schädlingsbekämpfung. Enke-Stuttgart 1933.

zur Desinfektion von Pflanzensendungen benutzt. Die einigermaßen haltbaren Salze der Blausäure dienen als Quelle für Blausäure, wirken aber nie als Salze selbst.

Kaliumzyanid, Zyankalium, KCN (Mol.-Gew. 65) und Natriumzyanid, Zyanatrium, NaCN (Mol.-Gew. 49) sind farblose, leicht wasserlösliche Verbindungen, die an der Luft durch die Einwirkung der Kohlensäure Blausäure abgeben und stark danach riechen. Sie sind dementsprechend gut verschlossen aufzubewahren. Kaliumzyanid soll nach englischen Normen[1]) mindestens 93%, Natriumzyanid mindestens 97% enthalten. Der Gehalt an NaCN wird häufig in Prozenten für KCN angegeben. Da 100 Teile NaCN 132,8 Teilen KCN äquivalent sind, wird 97—99%iges NaCN oft als 129—130%iges Zyanid bezeichnet.

„*Calcid*" ist ein Kalziumzyanid mit 88—89% $Ca(CN)_2$ und 11—12% $Ca(OH)_2$ sowie etwas $CaCO_3$. Es wird in Tabletten geliefert und bei der Anwendung in besonderen Mühlen staubfein gemahlen.

„*Cyanogas*" (englisch: *Cyandust, Calciumdust*) ist rohes Kalziumzyanid, das durch Schmelzen von Kalkstickstoff mit Zusätzen wie Kochsalz hergestellt wird. Der schwärzliche Schmelzfluß enthält etwa 40—50% $Ca(CN)_2$, daneben $CaCl_2$, NaCl, Kohle, Kalziumkarbid und Kalkstickstoff. Es erscheint im Handel als Pulver (Dust), Flocken (Flakes) oder in Körnern (Granula). Nach englischen Normen soll Kalziumzyanid mindestens 40% $Ca(CN)_2$ enthalten.[2]) Die absolute Lagerfestigkeit des $Ca(CN)_2$ ist noch nicht genügend geklärt.

Unter der Einwirkung der Luftfeuchtigkeit zersetzt sich Kalziumzyanid nach der Gleichung:

$$Ca(CN)_2 + 2H_2O = 2HCN + Ca(OH)_2.$$

An der Zersetzung beteiligt sich auch die Kohlensäure der Luft. Die Blausäureentwicklung erstreckt sich auf mehrere Stunden, der größere Teil entsteht bereits in der ersten Stunde. Zur Beschleunigung der HCN-Entwicklung setzt man dem $Ca(CN)_2$ auch wasserfreies NH_4CN zu.[3]) Die zurückbleibende Masse ist nicht vollständig zyanidfrei und mit Vorsicht zu behandeln. Die leichte Verteilbarkeit des Mittels gewährleistet eine gleichmäßige Entwicklung und Verbreitung der Blausäure, so daß die Bildung von konzentrierten Gasschwaden ausgeschlossen ist. Die Dosierung des Kalziumzyanids ist infolge seiner langsamen Zersetzung schwierig. Sie ist abgesehen von der Art der zu behandelnden Schädlinge und Pflanzen abhängig von der Temperatur, dem Feuchtigkeitsgehalt der Luft, der Dicke der gestreuten Schicht und der Dichtigkeit der Gewächshäuser. Das Mittel muß auf trockenen Unterlagen ausgebreitet werden, weil feuchte Stoffe viel HCN absorbieren.

Begasungen wenig empfindlicher Pflanzen z. B. starkblätteriger Bäume wie Zitruskulturen, ferner im Vorratsschutze führt man zur schnellen Erreichung einer hohen Gaskonzentration nach dem Zyklon-, dem Bottich- oder dem Generatorverfahren aus. Für das Zyklonverfahren verwendet man als HCN-Quelle das *Zyklon B*, das etwa 33% HCN, daneben zur Aufsaugung des HCN-

[1]) Pflanzenschutz und Schädlingsbekämpfung 1934, 148.
[2]) Pflanzenschutz und Schädlingsbekämpfung 1934, 148.
[3]) A. P. 1908319, 1933.

Kieselgur und weiter als Reiz- und Warnstoff den stark schleimhautreizenden Bromessigsäuremethylester und Chlorpikrin enthält. Weiteres über Reizstoffe siehe S. 544. In dieser Form hat sich HCN als genügend lagerbeständig bewiesen. Zyklon B wird ebenso wie Kalziumzyanid ausgestreut. Die Rückstände sollen praktisch blausäurefrei sein. Bei dem Bottichverfahren wird Blausäure in Bottichen durch Zugabe von KCN oder NaCN in Brocken zu verdünnter Schwefelsäure entwickelt. Nach dem Generatorverfahren stellt man HCN in gleicher Weise in geschlossenen Kesseln her und verteilt ihn durch Rohrleitungen auf verschiedene Räume bzw. Zelte im Freien. Zyanide, Schwefelsäure und das zum Verdünnen der Schwefelsäure dienende Wasser sind zwecks Erreichung optimaler Ausbeuten in folgenden Gewichtsmengen anzuwenden:

$$KCN : H_2SO_4 \text{ (conc.)} : H_2O = 1 : 1 : 3$$

$$NaCN : H_2SO_4 \text{ (conc.)} : H_2O = 1 : 1{,}5 : 2 \text{ bis } 3.$$

Nach einem englischen Patent[1]) läßt sich HCN schnell entwickeln durch Verrühren von NaCN mit H_2O im molekularen Verhältnis 1 : 10 und nachträgliche Zugabe von stöchiometrischen Mengen $NaHSO_4$ in Pulverform; es kommen somit 5 Teile NaCN auf 18 Teile H_2O und 12 Teile $NaHSO_4$.

Eine eigenartige Mischbrühe aus 1 kg Kalziumzyanid (43%), 13 l Schwefelkalkbrühe (32° Bé), 10 kg Kalkhydrat und 740 l Wasser empfiehlt Uphof[2]) gegen Zitruskrankheiten und -schädlinge.

Nach Blausäuredurchgasungen empfiehlt ein französisches Patent[3]) Mischungen aus 10 Teilen Azeton und 4 Teilen HCHO zu verstäuben.

Auf die Zelltätigkeit der Schädlinge übt Blausäure eine vielfache Wirkung aus. Hervorzuheben sind die Unterbindung der Atmung durch Bildung von Zyanhämoglobin, die Verminderung fermentativer Prozesse infolge Bindung des Eisens, die Störung des Gleichgewichtes des Schwefels in eiweißhaltigen Verbindungen. Die Empfindlichkeit der einzelnen Schädlingsarten, aber auch gleicher Arten in verschiedenen Entwicklungsstadien gegen HCN ist sehr verschieden. Unterschiede bestehen in manchen Fällen auch zwischen der Wirkung strömender und ruhender Blausäure. Für jede Insektenart gilt für 100%ige Abtötung bei einer bestimmten Temperatur die Gleichung $C \cdot T = \text{const.}$, d. h. außer der Blausäurekonzentration C muß zur Erzielung optimaler Wirkungen auch die Einwirkungszeit T beachtet werden. Bei der Bekämpfung der roten Kalifornischen Schildlaus ist weniger die Konzentration als Temperatur und relative Feuchtigkeit maßgebend.[4]) In Kalifornien zeigte sich, daß die Widerstandsfähigkeit verschiedener Schildläuse gegen HCN mit den Jahren erheblich zunahm, woraus zu schließen ist, daß bei langjähriger Behandlung der Schädlinge mit HCN allmählich resistente Rassen entstehen können.

---

[1]) Imper. Chem. Industries Ltd., E. P. 395761, 1933.

[2]) Uphof, J. C. Th., *Tillandsia usneoides* als Pflanzenschädling. Ztschr. f. Pflanzenkr.- u. Pflanzensch. **41**, 1931, 593—607.

[3]) F. P. 741889; Chem. Ztrbl. 1933, II, 1241.

[4]) Moore, W., Studies of the „resistant" California red scale *Aonidiella aurantii Mask.* in California. Journ. econ. Entom. **26**, 1933, 1140—1161.

Pratt, Swain u. Eldred[1]) untersuchten an *Hippodamia convergens Guerin* den Einfluß zahlreicher Gase und flüchtiger Stoffe auf die Giftwirkung der Blausäure. 33 von den geprüften Verbindungen kürzten die erforderliche Einwirkungszeit der Blausäure ab. Am wirksamsten waren Salizylaldehyd, Benzaldehyd, Äthylthiozyanat, Allyl-isothiozyanat, Thiophenol, Benzylbromid und Perchlormethylmercaptan (nach Wirksamkeit geordnet), sie sind nicht die hochgiftigen unter den geprüften Stoffen, sondern zumeist solche, die sich durch gleichzeitige Gift- und Reizwirkung auszeichnen. Benzylchlorid besitzt sogar nur Reizwirkung.

Pflanzen sind im allgemeinen wesentlich weniger HCN-empfindlich als Insekten, doch bestehen auch hier erhebliche Unterschiede. Pflanzenschädigungen kommen dadurch zustande, daß HCN durch die Spaltöffnungen der Blätter eindringt und dort die sich unter normalen Verhältnissen abspielenden chemischen Umsetzungen verhindert. Hartblättrige Gewächse vertragen mehr HCN als weichblättrige. Chrysanthemen, Margeriten, Tomaten, Rosen haben sich besonders empfindlich gezeigt. Feuchtigkeit, hohe Temperaturen, Sonnenbestrahlung begünstigen die Schadwirkung. Die Temperaturen sollen zwischen 13 und 22° liegen und nicht sinken, weil dadurch für das Blattwerk gefährlicher blausäurehaltiger Tau entstehen kann. Der relative Feuchtigkeitsgehalt der Luft soll zwischen 55 und 70% liegen. Hohe Temperaturen vor und nach der Behandlung wirken nachteilig. Zuckerreiche Gewächse können verhältnismäßig viel Blausäure vertragen.

Beran[2]) zeigt in einer Arbeit über die Beeinflussung von Obst bei Blausäurebegasungen, daß zur Begasung lebender Pflanzen Blausäure ohne Reizstoff zur Verhütung von Beschädigungen vorzuziehen ist.

Wie bei anderen Giftwirkungen geht dem toxischen Einfluß der Blausäure auf Pflanzen ein stimulierendes Stadium voraus. Gaßner[3]) hat ein Frühtreibverfahren beschrieben (25 g 40%iges $Ca(CN)_2$ je Kubikmeter). Über beträchtliche, aber nicht einheitliche Stimulationswirkung (bis zu 30%) von 1 Vol.% HCN auf Kartoffelpflanzgut berichtete Köck[4]).

Die in der Literatur sich findenden Konzentrationsangaben sind teilweise ungenau. Die Konzentrationen werden als Volumprozent, als g HCN/cbm, in Mengen von Kalzium, Kalium- oder Natriumzyanid je Kubikmeter oder 100 cbm genannt. Da 1 l HCN 1,22 g wiegt, entspricht 1 Vol.% 12,2 g HCN/cbm. 100 g 40%iges Kalziumzyanid geben theoretisch 23,5 g HCN; somit entsprechen z. B. 25 g Kalziumzyanid für 100 cbm 0,0048 Vol.%. Aus KCN sind theoretisch 41% HCN, aus NaCN 55% erhältlich, indessen gewinnt man im Bottichver-

[1]) Pratt, F. S., Swain, A. F., and Eldred, D. N., Study of auxiliary gases for increasing the toxicity of hydrocyanic gas. Journ. econ. Entom. **26**, 1933, 1031—1041.

[2]) Beran, F., Beeinflussung von Obst bei Blausäurebegasungen. Untersuchungen über die Wirkung von Blausäure und Reizstoffzusatz auf Äpfel. Ztschr. f. Unters. v. Lebensmitteln **69**, 1935, 170—174; ders., Blausäurebegasung an Obst. Neuheit. a. d. Geb. d. Pflanzensch. **26**, 1933, Nr. 4; Buttenberg, P., Blausäuredurchgasungen. Beeinflussung von frischem Obst u. frischem Gemüse. Ztschr. f. Unters. v. Lebensmitteln **57**, 1929, 204—211.

[3]) Gaßner, G., Frühtreibversuche auf Blausäure. Ber. d. Dtsch. Bot. Ges. **43**, 1925, 132; Gartenbauwiss. Bd. 2, Heft 1; Beran, F., Frühtreibversuche mit Blausäure (Cyanogas). Neuheit. a. d. Geb. d. Pflanzensch. **28**, 1935, Nr. 6.

[4]) Köck, G., Blausäurebegasungsversuche an Kartoffelpflanzgut. Fortschr. d. Landwirtsch. **8**, 1933, 102—104.

fahren höchstens 90% dieser Mengen. Einer Anwendung von 1 g KCN/cbm entspricht somit eine Konzentration von 0,03 Vol.%, einer Anwendung von 1 g NaCN 0,04 Vol.%.

Die Schädlingsbekämpfung mit Blausäure beschrieben Lentz und Gaßner.[1])

Chlorzyan, Cl CN, Sdp. 16°, sehr agressives, durch Einwirkung von Chlor auf mindestens 94 %ige Blausäure in Gegenwart säurebindender Mittel wie $CaCO_3$, erhältliches Gas[2]), das zur Polymerisation neigt, wurde im Weltkrieg als Kampfstoff benutzt und dann auch im Pflanzenschutz versucht, aber wegen seiner Einwirkung auf Metalle und Stoffe sowie Reizwirkung zum großen Teil wieder aufgegeben. Mischungen von HCN und ClCN, die unmittelbar vor Gebrauch durch Eintragen eines Gemisches von NaCN, NaCl und $NaClO_3$ in verdünnter HCl erzeugt werden, benutzt die Safety Fumigant Co.[3])

Methylbromid, Brommethan CH_3Br., Sdp. 4,5° ist als Begasungsmittel gegen Vorratsschädlinge sehr wirksam.[4]) Hinreichenden Schutz vor diesem auch für Menschen sehr giftigen Stoff gewähren nur Kreislauffilter, nicht jedoch Maskenfilter.[5])

Formaldehyd, Methanal, HCHO, ist ein stechend riechendes Gas, das durch sorgfältig geleitete Oxydation von Methylalkohol mit Luft am Kupfer- oder Silberkontakt bei 300—500° dargestellt wird. Die Handelssorten (Formol, Formalin) stellen 30—40%ige wäßrige Lösungen des Aldehyds vor. Sie enthalten zur Vermeidung der Bildung von Polymeren beträchtliche Mengen Methylalkohol, und zwar gibt man dem 40 Vol.-% = 36,8 Gew.-% starken Formaldehyd im Sommer einen Gehalt von etwa 7—9%, im Winter von etwa 12—14% Methylalkohol; außerdem können geringe Mengen Ameisensäure, Azeton, Azetaldehyd vorhanden sein. Durch Zusatz von 2,5% $MgCO_3$ zur handelsüblichen Ware soll sich Formaldehyd dauernd neutral halten lassen.[6]) Der handelsübliche Ausdruck Volumprozent bedeutet Gramm Formaldehyd in 100 ccm Lösung[7]). Nach englischen Normen soll der Gehalt 36—40 Vol.-% betragen.

Beim Eindunsten der Lösung entsteht Paraformaldehyd $(HCHO)_n$ als weiche, weiße Masse, die beim Eintrocknen in ein stechend riechendes, amorphes, in warmem Wasser lösliches Pulver mit etwa 7% Wasser übergeht. Der in Tafel- oder Pastillenform im Handel erscheinende Paraformaldehyd, auch Paraform oder Trioxymethylen genannt, stellt ein Gemisch aus verschiedenen Polyoxymethylenen vor, die sich durch Molekulargröße, Löslichkeitsverhältnisse und Dampfdruck unterscheiden. Auerbach[8]) wies sechs verschiedene Polymere nach. Der Paraformaldehyd ist in kaltem Wasser fast unlöslich und geht beim Erhitzen für sich oder auch mit Wasser wieder in monomeren Formaldehyd

---

[1]) Lentz, O., u. Gaßner, L., Heft 1 der Schädlingsbek. mit hochgiftigen Stoffen. Richard Schoetz, Berlin 1934.

[2]) Degesch, A. P. 1886487; Chem. Ztrbl. 1934, II, 2435.

[3]) A. P. 1818136; Chem. Ztrbl. 1934, II, 1189.

[4]) Vgl. z. B. Mackie, and Carter, Bull. Dep. Agr. Calif. **26**, 1937, 153—162; Lindgren, D. L., Methylbromide fumigation of codling moth larvae. Journ. econ. Entom. **29**, 1936, 1174—1175.

[5]) Friemann, Samml. v. Vergift.-Fällen **8**, 1937, 2, 31.

[6]) A. P. Melv. Dearing; Chem. Ztrbl. 1933, II, 3193.

[7]) König, H., Unters. landw. wicht. Stoffe. Berlin, 1911. V, II, 365.

[8]) Auerbach, F., und Barschall, H., Arb. a. d. k. Gesundheitsamt **27**, 1908, 183.

über. Walker[1]) unterscheidet zwei Gruppen von Polymeren des Formaldehyds, die Paraformaldehydgruppe mit niedrigem Smp. (121°) und leichter Wasserlöslichkeit, und die Polyoxymethylengruppe mit hohem Smp. (170—173°) und langsamer Wasserlöslichkeit. Der letzten Gruppe schreibt man zyklische Struktur zu.

Da Formaldehyd mit Ammoniak sofort unter Bildung von geruchlosem Hexamethylentetramin reagiert, kann Ammoniak mit Vorteil zur Zerstörung des lange haftenden Formaldehydgeruchs nach Formaldehydräucherungen in Kellern und Ställen gegen Fliegen und Stechmücken verwandt werden.

Auf Grund thermischer und optischer Messungen ermittelten Wadano, Trogus und Heß[2]) Molekülgröße und Art der Bindungskräfte zwischen den sich zu größeren Aggregaten zusammenschließenden Atomgruppen des Formaldehyds in wäßrigen Lösungen.

Formaldehyd spielt in erster Linie als Beiz- und Bodendesinfektionsmittel eine Rolle (S. 210 und 172). Ferner wird es zur Entseuchung von Gewächshäusern nach der Aberntung verwendet. In dieser Richtung liegen vor allem Versuche zur Abtötung der Sporen von *Cladosporium fulvum* vor. Um die Verdampfung des Formaldehyds zu beschleunigen, setzt man Kaliumpermanganat zu, und zwar die halbe Gewichtsmenge von Formaldehyd. Die Mengen, die zur Abtötung als erforderlich angesehen werden, schwanken sehr stark. Makemson[3]) berichtet, daß bei Anwendung von 63,3 ccm 40%igen Formaldehyds auf 1 cbm noch nicht sämtliche Sporen von *Cladosporium fulvum* abgetötet waren, während bei den Versuchen von van der Meer[4]) 1 ccm auf 1 cbm genügte, wenn das Gewächshaus 24 Stunden geschlossen gehalten wurde. Für die Versuche stand allerdings ein sehr dichtes Gewächshaus zur Verfügung. Bei Versuchen in der Praxis zeigte sich, daß zur Erzielung derselben Wirkung vom Schwefel die vierfache Menge erforderlich war als in dem Versuchsgewächshaus. Es ist daher anzunehmen, daß im praktischen Betriebe größere Mengen von Formaldehyd genommen werden müssen, um eine befriedigende Wirkung zu erzielen. Van der Meer hat Versuche mit Formaldehyd in der Praxis nicht durchgeführt, weil er sich etwa doppelt so teuer als Schwefel stellt. Formaldehydpastillen, aus denen der Formaldehyd durch Erwärmen in einer Schale entwickelt wurde, waren etwa achtmal so teuer als Formaldehyd und Kaliumpermanganat.

Als Spritzmittel findet Formaldehyd Anwendung bei der Bekämpfung des amerikanischen Stachelbeermehltaus *(Sphaerotheca mors uvae)*. Hollrung[5]), sagt zwar, daß dem Formaldehyd von vornherein alle Eigenschaften abgehen,

---

[1]) Walker, F., Einige Eigenschaften des wasserfreien Formaldehyds. Journ. Am. chem. Soc. **55**, 1933, 2821; Chem. Ztrbl. 1933, II, 1333.

[2]) Wadano, M., Trogus, C., und Heß, K., Ber. dtsch. chem. Ges. **67**, 1934, 174, 191.

[3]) Makemson, W. K., The leaf Mold of tomatoes, caused by *Cladosporium fulvum Cke.* Michigan Ac. Sci. Rept. 1918,

[4]) van der Meer, J. H. H., Maatregeln ter voorkoming eener ernstige aantasting der tomaten door de schimmel *Cladosporium fulvum Cke.* („meeldauw"). Tijdschrift over Plantenziekten **37**, 1931, 69—90.

[5]) Hollrung, M., Die Mittel zur Bekämpfung der Pflanzenkrankheiten. 3. Aufl. Berlin 1923, S. 320.

welche ein Stoff als Spritzmittel haben muß. Close[1]) hat bereits 1877—1899 Versuche mit Formaldehyd gegen den amerikanischen Stachelbeermehltau durchgeführt. Die Wirkung befriedigte vielfach bei diesen Versuchen nicht, doch ergaben sich bei Lösungen von 200, 375 und 500 g Formaldehyd auf 100 l Wasser keinerlei Verbrennungen. Henning und Lindfors[2]) stellten fest, daß 1%ige Formaldehydlösungen als Winterspritzmittel angewendet am besten von allen Mitteln wirkt. In Deutschland wird für die Winterspritzung 0,8% Formaldehyd (2 l der 40%igen Lösung auf 100 l Wasser) und für die Sommerspritzung 0,4% Formaldehyd empfohlen. Vor dem Auspflanzen von Sträuchern wird kurzes Eintauchen in 0,4% Formaldehyd angeraten.[3])

Als Spritzmittel zur Bekämpfung tierischer Schädlinge ist Formaldehyd nicht zu verwenden.

Nach einem Patent von Molz[4]) soll Formaldehyd auf inerten Pulvern niedergeschlagen als Stäubemittel verwendet werden können. Nur muß nach dem genannten Patent dafür gesorgt werden, daß die rasche Verdunstung gehemmt wird. Das kann dadurch geschehen, daß man Formaldehyd mit Öl zusammen emulgiert und dann mit pulverförmigen Stoffen mischt. Nach dem Patent von Molz sollen sich derartige Pulver besonders zur Bekämpfung von Pilzkrankheiten an Reben eignen. Nach weiteren Patenten von Molz[5]) können für die Bekämpfung pilzlicher Krankheiten, insbesondere der Kiefernschütte *(Lophodermium pini)* und des falschen *(Peronospora viticola)* und des echten Mehltaus *(Oidium Tuckeri)*, Polymere des Formaldehyds mit pulverförmigen Stoffen gemischt verwendet werden. Aufsaugungen von Formaldehyd in indifferenten Stoffen werden als Fäulnis verhinderndes Mittel bei Kartoffeln und anderen Früchten verwendet.[6])

Die Wirkung des Formaldehyds auf Pilzkeime führt Overton[7]) darauf zurück, daß er leicht ins Zellinnere eindringt und hier das Eiweiß durch Überführung in unlösliche Verbindung tötet. Auch Gegenbauer[8]) nimmt eine chemische Bindung mit den Eiweißkörpern der Zelle an. Nach Hailer[9]) ist die Bindung zwischen Formaldehyd und dem Plasma der Sporenzellen innerhalb

---

[1]) Close, Treatment for gooseberry mildew. New York Agr. Exp. Stat. Bull. **161**, 1899.

[2]) Henning, E., und Lindfors, Th., Krusbärsmjöldaggens bekämpande *(Sphaerotheca)*. Medd. Nr. 208 fran Centralanstalten f. försöksv. pa jordbruksomr. Avd. f. landbruksbot Nr. 20, Linköping 1920, 51 S.

[3]) Stachelbeermehltau. Flugbl. **35** d. Biol. Reichsanst. 12. Aufl. 1935.

[4]) D. R. P. 543247, Kl. 45 1, Gr. 3 vom 3. 2. 1932.

[5]) D. R. P. 541955, Kl. 45 1, Gr. 3 vom 16. 1. 1932; Patentschr. Nr. 581603, Kl. 45 1, Gr. 301 vom 31. 7. 1933.

[6]) Schlumberger, O., Die sachgemäße Lagerung der Kartoffeln. Flugbl. **15** d. Biol. Reichsanst. 7. Aufl. 1934.

[7]) Overton, Vierteljahresber. d. Naturforschenden Ges. Zürich **40**, 1895, 182, zit. nach Hollrung, M., Die Mittel zur Bekämpfung der Pflanzenkrankheiten. 3. Aufl. Berlin 1923, S. 308.

[8]) Gegenbauer, V., Studien über die Desinfektionswirkung wässriger Formaldehydlösungen. Arch. f. Hygiene **90**, 1922, 239—253.

[9]) Hailer, Versuche über die Beziehung zwischen Formaldehyd und der Bakterien- oder Sporenzelle. Biochem. Ztschr. **125**, 1921, 69—83.

einer gewissen Zeit reversibel. Nach Aufhören der Umkehrbarkeit tritt der Zelltod ein.

Über weitere Vergasungsmittel vgl. insbesondere den folgenden Abschnitt und S. 526 (Ester).

2. Organische Chlor- und Chlornitro-Verbindungen

Grundlegende Untersuchungen über die Giftigkeit verschiedener Chlorverbindungen gegen *Aphis rumicis* haben Tattersfield, Gimingham und Morris[1]) angestellt.

In der Benzolreihe war die Reihenfolge der Giftigkeit: Xylol < Monochlorbenzol < p-Dichlorbenzol < o-Dichlorbenzol < 1, 2, 4-Trichlorbenzol < Nitrobenzol. Beachtenswert ist, daß o-Dichlorbenzol giftiger wirkt als das isomere p-Derivat und Nitrobenzol noch giftiger als Trichlorbenzol. Die genaue Bestimmung der wirklichen Giftigkeit war in diesen Versuchen jedoch wegen der anästhesierenden Wirkung der Chlorderivate des Benzols schwierig.

Einführung von Chloratomen in Phenole und Nitroverbindungen gab keine deutliche Zunahme der Wirkung. Verhältnismäßig giftig auch gegen Eier von *Selenia tetralunaria* war α-Chlornaphtalin, das vielleicht geringere anästhesierende Eigenschaften als die Benzolderivate besitzt. Bei verschiedenen geprüften Pflanzen wirkte es nicht blattschädigend. Eine Zusammenstellung über toxische Wirkung verschiedener Chlorverbindungen geben Tomb und Helmy.[2])

Die Praxis benutzt flüchtige chlorhaltige, organische Verbindungen in erster Linie gegen Vorrats- und Bodenschädlinge. Schwefelkohlenstoff gegenüber haben sie den Vorteil geringer oder keiner Explosions- und Feuergefährlichkeit. Die Wirkung chlorhaltiger organischer Stoffe auf Drahtwürmer erörtert Lehmann.[3])

Chlorierte Kohlenwasserstoffe dienen auch zur Holzkonservierung.

Als Beizmittel vorgeschlagene hochhalogenierte aromatische Kohlenwasserstoffe[4]) haben noch keinen Eingang in die Praxis gefunden.

Tetrachlorkohlenstoff „Tetra", „Benzinoform", CCl_4, Mol.-Gew. 153,84, Sdp. 76°, spez. Gew. 20/4°: 1,5947, 0/4°: 1,6319, Litergewicht 6,39 g, vollkommen unbrennbar und sogar von feuerlöschender Wirkung, insektizid wesentlich weniger wirksam als CS_2. Man verwendet ihn in USA. im Vorratsschutz in Mischung mit Essigsäureäthylester, Sdp. 77°, spez. Gew. 0,906, im Verhältnis 3 : 2, wodurch seine insektizide und Tiefenwirkung erhöht und sein sonst beträchtlicher keimschädigender Einfluß vermindert wird. Alkalische wässerige Emulsionen aus CCl_4 und andere Chlorverbindungen schlug Malsac zur Unkrautbekämpfung vor.[5]) Über akute Vergiftung mit CCl_4 vgl. Flury und Zernik.[6])

Dichloräthan, Äthylendichlorid, $CH_2Cl \cdot CH_2Cl$, Mol.-Gew. 99,06, eine farblose chloroformartig riechende Flüssigkeit vom Sdp. 83,5°, spez. Gew. (20°) 1,2545 dient mit CCl_4

[1]) Tattersfield, F., Gimingham, C. T., and Morris, H. M., Studies on contact insecticides Part. 3. A quantitative examination of the insecticidal action of the chlor-, nitro- and hydroxyl derivatives of benzene and naphtalene. Ann. Appl. Biol. **12**, 1925, 218—262.

[2]) Tomb, J. W., u. Helmy, M. M., (Die Toxizität von Tetrachlormethan und seinen verwandten Halogenverbindungen.) J. Tropical Med. Hyg. **36**, 1933, 265; Chem. Ztrbl. 1934, I, 728.

[3]) Lehmann, R. S., Laboraroty experiments with various fumigants against the wireworm *Limonius (Pheletes) californicus Mann.* Journ. econ. Entom. **26**, 1933, 1042—1051.

[4]) D. R. P. 529665, 1931; 538994, 1931; 547396, 1932.

[5]) Franz, P., Ref. Chem. Ztrbl. 1934, II, 1836.

[6]) Flury, F., u. Zernik, F., Schädliche Gase, S. 319, ferner Chem. Ztrbl. 1934, II, 279.

gemischt gegen Vorratsschädlinge[1]) und ist auch gegen Kleidermotten verwendbar. Es ist sehr schwer brennbar, billig, chemisch sehr stabil, greift Metall sowie Stoffe nicht an und soll für Menschen wenig schädlich sein.[2])

Nach Shepard und Lindgren[3]) soll es für *Tribolium confusum* sogar giftiger als CS_2 sein; für *Sitophilus oryzae* gilt das umgekehrte.

Tetrachloräthan, Acetylentetrachlorid, $CHCl_2 \cdot CHCl_2$, Mol.-Gew. 167,86, Sdp. 147°, spez. Gew. bei 15°: 1,602, nicht brennbar, ist nach Parker[4]) als Begasungsmittel in Gewächshäusern, nach Thiem[5]) mit Sapikat emulgiert zur Bodenentseuchung brauchbar. Einatmen der Dämpfe und Benetzung der Haut mit Tetrachloräthan sind zu vermeiden.

Über Vergiftungsfälle vgl. Lejeune.[6]) Tetrachloräthan ist auch sehr empfindlich gegen Alkali und greift in feuchtem Zustand Metalle an. Charakteristisch für Tetrachloräthan ist die lebhafte Entwicklung von Azetylen beim Erhitzen mit Zinkstaub in alkoholischer Lösung.

Hexachloräthan $CCl_3 \cdot CCl_3$, Mol.-Gew. 236,77, farblose, intensiv riechende Kristalle vom Smp. 187°, sehr leicht sublimierend, ist unter der Bezeichnung Mottenhexe bekannt. Neuerdings sucht man es auch für den Pflanzenschutz nutzbar zu machen. Es wirkt als Kontaktgift z. B. gegen Forstschädlinge.[7])

Trichloräthylen, $CHCl : CCl_2$, aus Tetrachloräthan und Alkalien erhältliche Flüssigkeit vom Sdp. 88° und der Dichte 1,47 dient als Extraktions- und Lösungsmittel zur Bereitung mancher Pflanzenschutzmittel. Es ist imstande, *Sirophylus oryza* abzutöten, ohne die Keimfähigkeit des Getreides zu schädigen.[8]) Metalle greift Trichloräthylen sehr wenig an; Zusatz von Alkylaminen stabilisiert es in dieser Hinsicht noch weiter.[9])

Dichlorpropan, Propylendichlorid, $CH_3 \cdot CH_3Cl \cdot CH_2Cl$, Flüssigkeit vom Sdp. 97°, spez. Gew. 1,1656 dient, in nichtbrennbarer Mischung mit Tetrachlorkohlenstoff (9 : 1) als Begasungsmittel gegen den Maiszünsler. „*Dowfume*" ist in USA. ein Handelsname dieser Mischung.[10])

Äthylenchlorhydrin, $CH_2Cl \cdot CH_2OH$, wasserlösliche Flüssigkeit vom Sdp. 128° tötet Obstmaden in Konzentrationen von 30 ccm auf 100 cbfuß bei einstündiger Begasung.

Methyl-, Äthyl-, Isopropylester der Monochloressigsäure, $CH_2Cl \cdot COOR$ sind gegen Vorratsschädlinge wirksam, doch können die Ester die Keimfähigkeit des Korns schädigen.[11])

---

[1]) Roark, R. C., and Cotton, R. T., U. S. Dep. Agric. Techn. Bull. **162**, 1929, 52; Cotton, R. T., and Roark, R. C., Ethylene dichloride-carbon tetrachloride mixture; a new non-burnable, non-explosive fumigant. Journ. econ. Entom. **20**, 1927, 636—639.

[2]) Gersdorff, W. A., Bibliography of ethylene dichloride. U. S. Dept. Agric., Misc. Publ. 1932, Nr. 117.

[3]) Shepard, H. H., u. Lindgren, D. L., The relative efficiency of some fumigants against the rice weevil and the confused flour beetle. Journ. econ. Entom. **27**, 1934, 842—845.

[4]) Parker, Th., The use of tetrachlorethane for commercial glasshouse fumigation. Ann. Appl. Biol. **15**, 1928, 251—257.

[5]) Thiem, H., Richtlinien zur Vernichtung der Puppen der Kirschfruchtfliege (*Rhagoletis cerasi L.*) durch Behandlung des Bodens. Nachrichtenbl. D. P. D. **15**, 1935, 8—9.

[6]) Lejeune, E., Schwierigkeiten der Diagnose beruflicher Vergiftungen für den praktischen Arzt. Tetrachloräthanvergiftungen. Chem. Ztrbl. 1934, II, 279.

[7]) Möbius, K., u. Wedekind, E., Systematische Untersuchungen über Kontaktgift zur Bekämpfung von Forstschädlingen III. Mitt. Forstwirtsch. Forstwiss. **4**, 1933, 88.

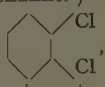
[8]) Young, H. D., Effect of various fumigants on the germination of seeds. Journ. agric. Res. **39**, 1929, 925—927.

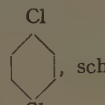
[9]) Freundlich, A., (Die Beständigkeit von Trichloräthylen. Untersuchung seiner metallkorrodierenden Wirkungen.) Chem. Trade J. chem. Engr. **93**, 1933, 227—229; Chem. Ztrbl. 1933, II, 3612.

[10]) Dibble, C.B., Fumigation with propylene dichloride mixture against *Pyrausta nubilalis Hubn.* Journ. econ. Entom. **26**, 1933, 893—895; Shepard, H. H., and Lindgren, D. L., The relative efficiency of some fumigants against the rice weevil and the confused flour beetle. Journ. econ. Entom. **27**, 1934, 842—845.

[11]) Roark, R. C., u. Cotton, R. T., (Insektizide Wirkung einiger Halogenfettsäureester in der Dampfphase.) Ind. and Engin. Chemistry **20**, 1928, 512—514.

Als Insektizide werden auch die Ester der Säure mit mehrwertigen Alkoholen, z. B. Äthylenglykol und Glyzerin genannt.[1])

o-Dichlorbenzol,  , farblose Flüssigkeit vom Sdp. 179° ist nach Tattersfield, Gimingham und Morris unter Umständen noch wirksamer als das p-Isomere. Es ist Bestandteil einiger Insektizide.

p-Dichlorbenzol,  , schön kristallisierende, sehr leicht sublimierende Substanz vom Smp. 53° und Sdp. 178° benutzt man in Deutschland fast nur gegen Kleidermotten *(Globol)*, in USA. als „Paracide" oder kurz als „P.D.B.", auch gegen Pflanzenschädlinge. Sein Dampfdruck ist sehr von der Temperatur abhängig. Als Bodendesinfiziens kommt es z. B. bei den in Deutschland herrschenden Bodentemperaturen wegen zu geringer Flüchtigkeit nicht in Frage, obwohl es an sich durch seine Widerstandsfähigkeit gegen chemische Einflüsse für diesen Zweck recht geeignet wäre. In Mischung mit CS_2 tötet es die Reblaus nur in den oberen Erdschichten, während der Schwefelkohlenstoff in der Tiefe wirkt.[2])

Chlorierte Chinone sind nach Hilpert[3]) die Hauptbestandteile chlorierter Sulfitablauge. Die praktische Verwendbarkeit dieses als Desinfektionsmittel empfohlenen Produktes ist jedoch noch fraglich.

α- und β-Chlornaphthalin, $C_{10}H_7Cl$, erstes flüssig, Sdp. 260°, letztes fest, Smp. 61°, Sdp. 264°, als Mischung durch Chlorieren von Naphthalin leicht erhältlich. Die Chlornaphthaline besitzen insektizide Eigenschaften.[4]) 0,75%ige Suspensionen dienen 11 l je qm, gegen Ameisen in Parks und Spielplätzen.[5]) Die Wirkung der β-Verbindung auf Forstschädlinge untersuchten Möbius und Wedekind.[6])

1,4-Dichlornaphthalin, β-Dichlornaphthalin, Smp. 67—68°, wirkt nach Möbius und Wedekind ebenfalls als Kontaktinsektizid.

p-Toluolsulfochlorid $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot SO_2Cl$, Smp. 69°, $Sdp._{10}$: 134°, durch ein recht reaktives Chloratom ausgezeichnete Verbindung empfiehlt die Saccharinfabrik Fahlberg-List[7]) gegen Nematoden.

Chloramin T, Tochlorin, p-Toluolsulfochloramid $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot NHCl$, bzw. das Na-salz, in trockenem Zustande bei etwa 175° explodierend, besitzt ein Chloratom mit hypochloritartiger Wirkung.

Es dient zur Vernichtung von Fliegenbrut in Dunghaufen, scheint aber auch als Saatgutbeizmittel brauchbar zu sein. Die germizide Kraft solcher Cl-Verbindungen ist vom pH mehr abhängig als vom absoluten Cl-Wert.[8])

Chlorpikrin, Trichlornitromethan CCl_3NO_2, eine aus Pikrinsäure und Chlorkalk herstellbare farblose, leicht bewegliche, die Schleimhäute stark reizende, nicht explosive und nicht entflammbare Flüssigkeit vom Sdp. 112° und vom spez. Gew. 1,66, wurde im Krieg als Kampfstoff verwendet und dient seitdem

---

[1]) Röhm, u. Haas, D. R. P. 495049.

[2]) Prinz, Y. I., Notes on vine pests. Entomol. Kabinett Tiflis 1928.

[3]) Hilpert, S., Neues über die Verwertung der Sulfitablauge. Chem. Ztrbl. 1926, I, 3107.

[4]) Stern, E., Chlornaphthaline. Journ. Soc. Chem. Ind. **53**, 1934, 1062; Chem. Ztrbl. 1925, II, 234; vgl. D. R. P. 411314.

[5]) Illinois Stat. Rpt., **139**, 1931.

[6]) Möbius, K., u. Wedekind, E., Systematische Untersuchungen über Kontaktgifte zur Bekämpfung von Forstschädlingen III. Mitt. Forstwirtsch. Forstwiss. **4**, 1933, 88.

[7]) Fahlberg-List, D. R. P. 594558; Chem. Ztrbl. 1934, I, 3789.

[8]) Johns, C. K., (Die Bestimmung der germiziden Kraft von Chlorverbindungen I. Hypochlorite.) Sci. Agric. **14**, 1934, 585; Chem. Ztrbl. 1934, II, 3547; **15**, 1934, 218; Chem. Ztrbl. 1935, II, 1935.

gegen Vorratsschädlinge in gefüllten Speichern, gegen Hausungeziefer und zur Desinfektion von Baumwollsaat.[1]) Die Durchdringungsgeschwindigkeit des Mittels ist gering. Es verdunstet langsam und seine Wirkung nimmt bei sinkender Temperatur beträchtlich ab. Grüne Pflanzen werden durch Chlorpikrin leicht beschädigt.[2]) Kupfer, Eisen, Nickel, Blei, Messing, Stahl und manche Farbstoffe werden angegriffen, wahrscheinlich infolge einer Zersetzung nach folgender Gleichung:

$$2CCl_3 \cdot NO_2 = 2COCl_2 + Cl_2 + 2NO.$$

Unter den üblichen Bedingungen der Begasung scheint die Einwirkung auf Metalle und Farbstoffe aber gering zu sein.

Durch Kombination mit CO_2 nimmt die Toxizität für manche Insekten wesentlich zu.[3]) Eine 533 Titel zählende Bibliographie über Chlorpikrin hat Roark[4]) zusammengestellt.

Chlorzyan s. S. 463.

Nitrobenzol, $C_6H_5 \cdot NO_2$, intensiv riechende gelbe Flüssigkeit vom Sdp. 211° ist in Mischung mit CS_2, um dessen Flüchtigkeit zu verringern, zur Bodendesinfektion versucht worden. Nach Tattersfield[5]) steigt die Toxizität für *Aphis rumicis* und die Eier von *Hadena oleracea* in der Benzolreihe mit der Einführung von Nitrogruppen bis zum m-Dinitrobenzol an, um dann wieder zu fallen.

o- und p-Chlornitro-benzol, Smp. 32,5 bzw. 83°, Chlordinitrobenzole und Dichlornitro-benzole, zum Teil mit MgO, $MgCO_3$, $CaCO_3$ oder Talkum gemischt, waren als Kontaktgifte mehr oder weniger wirksam gegen Forstschädlinge[6]). Gegen *Aphis rumicis* fand Tattersfield 1-Chlor-2,4-Dinitrobenzol giftiger als die anderen Chlornitro-benzole.

3. Phenole, Chlor- und Nitrophenole

Die Grundlagen für einen Vergleich der insektiziden Wirkung der Phenole und ihrer Derivate hat Tattersfield[7]) durch Untersuchungen an *Aphis rumicis* und Eiern von *Selenia tetralunaria* geschaffen. Hierbei erwiesen sich Phenol und die 3 Kresole als ungefähr gleich wirksam; Rohxylenol (Gemisch isomerer Dimethylphenole) war stärker ovizid als die genannten Phenole. Methylierung der pheno-

---

[1]) Fricklinger, H. W., Gase in der Schädlingsbekämpfung. Berlin 1933; Trappmann, W., Schädlingsbekämpfung. Leipzig 1927.

[2]) Godfrey, G. H., Chlorpicrin injurious to greenhouse plants. Science **77**, 1933, 583.

[3]) Cotton, R. T., and Young, H. D., The use of carbon dioxide to increase the insecticidal efficacy of fumigants. Ent. Soc. Wash. Proc. **31**, 1929, 97—102.

[4]) Roark, R. C., A Bibliography of chloropicrin 1848—1932. U. S. Dept. Agr. Misc. Publ. No., **176**, 1934.

[5]) Tattersfield, F., The relationship between the chemical constitution of organic compounds and their toxicity to insects. Journ. Agr. Science **17**, 1927, 181—208.

[6]) Möbius, K., u. Wedekind, E., Systematische Untersuchungen über Kontaktgifte zur Bekämpfung von Forstschädlingen III. Mitt. Forstwirtsch. u. Forstwissensch. **4**, 1933, 88.

[7]) Tattersfield, F., The relationship between the chemical constitution of organic compounds and their toxicity to insects. Journ. Agric. Science **17**, 1927, 181—208.

lischen Hydroxylgruppe setzt die Wirksamkeit herab. Während aber die Einführung weiterer Hydroxylgruppen die insektizide Kraft des Phenols stetig vermindert:

Phenol > Brenzcatechin > Pyrogallol
(Oxybenzol) (o-Dioxybenzol) (o-Trioxybenzol),

bilden die entsprechenden Methyläther genau die umgekehrte Reihenfolge:

Anisol < Veratrol < Pyrogallotrimethyläther.

Einführung von 1 und 2 Nitrogruppen in Phenol, Anisol und Kresole steigert die Toxizität in jedem Falle, meist aber nur in geringem Maße. Eine dritte NO_2-Gruppe senkt die Wirkung wieder. Von allen untersuchten Verbindungen war 3,5-Dinitro-o-kresol bei weitem die wirksamste, z. B. schon dem isomeren 3,5-Dinitro-p-kresol weit überlegen.

Als Fungizide gegen Hopfenmehltau wirksam fanden Martin und Salmon[1]) Phenol in 1,5%, Brenzcatechin, Resorzin, Pyrogallol 1%, α- und β-Naphthol 0,15—0,2%, Thymol 0,2%. p-Nitrophenol und Pikrinsäure waren stark unwirksam.

Zur Beziehung zwischen Konstitution und antikryptogamer Wirkung der Phenole vgl. Pastac.[2])

Phenol, Karbolsäure, C_6H_5OH, farblose Nadeln von starkem Geruch, Smp. 43°, in unreinem Zustande flüssig, findet sich als insektizider und germizider Bestandteil in verschiedenen Pflanzenschutzmitteln, z. B. in Karbolineen und in Beizmitteln.

Kresole, Monomethylphenole (o-Kresol Smp. 30°, Sdp. 191°; m-Kresol Sdp. 203°; p-Kresol Smp. 36,5° Sdp. 202°), von intensivem, anhaftendem Geruch, werden aus Steinkohlen-, Braunkohlen-, Nadelholzteer oder Schieferöl gewonnen. Der entsprechenden Fraktion des Steinkohlenteers, dem Karbolöl (Sdp. 163—195°) entzieht man mit NaOH die rohe Karbolsäure, die durch Destillation in Phenole, Kresole und höhere Phenole fraktioniert wird. Man erhält so das Gemisch der 3 Kresole als Teerkresol, Rohkresol, Trikresol, Kresylsäure mit schwankendem Gehalt an den 3 Isomeren, als Flüssigkeit vom Sdp. 185—206°, der Dichte 1,044 und der Wasserlöslichkeit 2,55 Vol.%.[3]) Der Wert des Gemisches wird fast ausschließlich durch den Gehalt an m-Kresol bestimmt. Nach dem Deutschen Arzneibuch, 6. Aufl. sollen davon mindestens 50% vorhanden sein. Im Pflanzenschutz findet Rohkresol ausgedehnte Verwendung in Form der

Kresolseifenlösungen. Diese sind in 0,5 Vol.%igen Verdünnungen, die außerdem 2% Schmierseife enthalten, wirksam gegen Blatt- und Schildläuse; Kohlschaben bekämpft man mit 0,75 Vol.%-Verdünnungen ebenfalls mit Zusatz von 2% Schmierseife. Die Handelsmarken müssen der Vorschrift des DAB. 6 entsprechen, also 50% Rohkresol und 25% Fettsäure entsprechende Kaliseife enthalten.

---

[1]) Martin, H., and Salmon, E. S., The fungicidal properties of certain spray-fluids, XI. (Synthetic solvents.) Journ. Agric. Science **24**, 1934, 469—490.

[2]) Pastac, I., La constitution des phénols et leur action anticryptogamique. Chim. et Ind. **31**, 1934, 1027—1031, Sond.-Nr. 4; Chem. Ztrbl. 1934, II, 1514.

[3]) Nördlinger, H., Zur Geschichte der Anwendung reinwässeriger Kresollösung für Desinfektionszwecke. Ztschr. angew. Chem. **7**, 1894, 166.

Kreosot, ein bei 200—220° siedendes, gelbliches, durchdringend rauchartig riechendes Gemisch von Phenolen und Phenoläthern des Buchenholzteers, enthält als wichtigste Bestandteile p-Kresol. $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot OH$, Guajakol $OH \cdot C_6H_4 \cdot OCH_3$, Kreosol $CH_3 \cdot C_6H_3(OH)OCH_3$ und Phlorol $C_2H_5 \cdot C_6H_4 \cdot OH$. Kreosot dient zur Holzkonservierung[1]) und, in Mineral- und Teerölemulsionen, zur Bekämpfung verschiedener Insekten.[2]) Eine Stammemulsion von Kreosotöl besteht z. B. aus 1,5 gal. H_2O, 3,6 pounds Zellpech und 3 gal. Kreosotöl; die Spritzbrühen enthalten auf 3% Teeröl etwa 1% Kreosotöl. Eine Mischung aus 0,5 oz. Rohkreosot und 1 lb. Kalkhydrat mit Weizen (0,25 oz. je 1 lb. Weizen) soll nach Flint und Frankenfeld[3]) jeden Schaden beim Lagern des Korns verhüten.

α-Naphthol, $C_{10}H_7 \cdot OH$, schwach phenolartig riechende Kristalle vom Smp. 94°, und vor allem auch

β-Naphthol, $C_{10}H_7 \cdot OH$, schwach riechende, sublimierbare Kristalle vom Smp. 122° benutzt man in USA. mit Schmieröl oder hochsiedendem Paraffinöl bis zu 1 : 1 gemischt zum Aufstreichen auf Wellpapierringe als Fangmittel für Obstmaden im Herbst.[4]) Zugleich vertreibt man die Motten aus dem Boden durch Streuen von Kalziumzyanid in um die Bäume gelegte Gräben. Die gegen Peronospera empfohlenen Kupfer- und Eisennaphtolate haben sich nicht eingebürgert.

Chloranisol, $Cl \cdot C_6H_4 \cdot OCH_3$, wirkt in Dampfform bei 60° in 30 Minuten gegen Läuse und ihre Eier.[5])

Tribrom-β-naphthol, $C_{10}H_4Br_3 \cdot OH$, Smp. 155°, aus Brom und β-Naphthol erhältlich, ist in 1%iger Lösung in CCl_4 gegen Fliegen wirksam.[6])

2,4-Dinitro-phenol, $C_6H_3(NO_2)_2 \cdot OH$, fast farblose Kristalle vom Smp. 133 bis 134°, durch Nitrieren von Phenol leicht erhältlich, ist viel giftiger als Pikrinsäure (Trinitrophenol). Sein Dampf greift die Schleimhäute heftig an.

Nach Möbius und Wedekind[7]) war Dinitrophenol als Kontaktgift auf Raupen des Kiefernspinners und der Forleule beträchtlich wirksamer als o-Nitrophenol und dieses wiederum dem p-Nitrophenol überlegen. Bei Streckung im Verhältnis 1 : 9 gelang die Abtötung in einer für die Praxis hinreichend kurzer Zeit.

4,6-Dinitro-o-Kresol (3,5-Dinitro-2-oxy-1-methyl-benzol), $CH_3 \cdot C_6H_2(NO_2)_2 \cdot OH$, gelbe Prismen vom Smp. 86°, durch Nitrieren von o-Kresol erhältlich, hat als Holzkonservierungsmittel und in neuerer Zeit als Stäubemittel gegen

---

[1]) Woronow, A., (Holzkonservierung mit einem Gemisch von Naphtha und Steinkohlenkreosotöl.) Journ. russ. Chem. Ind. **5**, 1928, 1227—1230.

[2]) Hartzell, F. Z., u. Parrott, P. J., Tar distillate emulsions for the control of the rosy aphid and other fruit insects. New York, Agr. Exp. Stat. Bull. **636** and **637**, 1933; Stanley, W. W., Marcovitch, S., and Anders, J. O., A preliminary report on the use of creosote oil (wood oil) to control San José scale and peach leaf curl. Journ. econ. Entom. **27**, 1934, 785—788.

[3]) Flint, W. P., and Frankenfeld, J. C., Preventing insect damage to stored seed grain. Journ. econ. Entom. **21**, 1928, 143—147.

[4]) Farrar, M. D., u. Flint, W. P., Chemically treated bands (codling moth). Journ. econ. Entom. **26**, 1933, 364—373.

[5]) Ref. Chem. Ztrbl. 1934, II, 2582.

[6]) D. R. P. 555115, 1933; Chem. Ztrbl. 1934, I, 1379.

[7]) Möbius, K. u. Wedekind, E., Systematische Untersuchungen über Kontaktgifte zur Bekämpfung von Forstschädlingen. Mitt. Forstwirtsch. Forstwiss. **5**, 1934, 282—295.

Forstschädlinge[1]) Bedeutung erlangt. Fertigpräparate sind *Raco* mit Dinitrokresol, *Antigermin* mit Dinitro-o-kresol und Kupfersalz, *Antinonnin* mit Dinitro-o-kresolnatrium oder -kalium und Seife (siehe auch Mittel unter Fluor). Antinonnin dient auch zur Winterbehandlung der Obstbäume. Beim Arbeiten mit Dinitrokresolen und ihren Salzen sind Hände und Gesicht wegen starker lokaler Reizwirkung dieser Verbindungen auf die Haut zu schützen.

2,4-Dinitro-6-cyclohexylphenol, hellgelbe, in Wasser unlösliche, in Petroleum lösliche Kristalle vom Smp. 106°, besitzt unter den Dinitrophenolen besonders hohe Wirksamkeit als Magengift.[2]).

Als selektive Unkrautvertilgungsmittel werden aromatische Nitrooxyverbindungen in einem französischen Patent[3]) genannt.

4. Kohlenwasserstoffe, Mineral- und Teeröle

α) Kohlenwasserstoffe

Kohlenwasserstoffe sind wichtige Insektizide mit zum Teil auch oviziden Eigenschaften. Sie bilden die Hauptbestandteile der Teer- und Mineralöle, die aber außerordentlich komplizierte Gemische von Kohlenwasserstoffen vorstellen. Zunächst folgen einzelne Kohlenwasserstoffe und ihre einfacheren Mischungen.

Tattersfield[4]) verglich die Toxizität verschiedener einfacher Kohlenwasserstoffe für *Aphis rumicis* und fand dabei folgende Reihenfolge:

$$\text{Benzol} < \text{Toluol} < \text{Xylol} < \text{Naphthalin} > \text{Tetralin} > \text{Dekalin}.$$

Als Fungizide gegen Hopfenmehltau prüften Martin und Salmon[5]) einige Kohlenwasserstoffe. Die wirksamen Konzentrationen waren: Cymol und Dipenten 0,5—1%, Dekalin 3—4%, Cyclohexan und Methylcyclohexan 7%.

Benzol, C_6H_6, farblose, mit Wasser nicht mischbare, mit stark rußender Flamme brennbare Flüssigkeit vom Sdp. 80 dient gegen Bodenschädlinge, besonders in Form wässeriger Emulsionen. Mit Benzoldämpfen versucht man neuerdings den Blauschimmel des Tabaks in Saatbeeten zu bekämpfen.[6])

Neutralöl und Schwerbenzol kommen zur Bekämpfung des Kartoffelkäfers im Ausrottungsverfahren in Frage. Neutralöl ist die im freien Handel gebräuchliche Bezeichnung für helles Schwerbenzol und Schwerbenzol eine Fraktion des Steinkohlenteers, bzw. des daraus zunächst gewonnenen Leichtöls.

---

[1]) Marcus, B. A., Ergebnis einer Kiefernspannerbekämpfung mit dem neuen Berührungsgift „Detal" (E. Merk). Anz. f. Schädlingskunde. **13**, 1937, 17—18.

[2]) Boyce, A., and Prendergast, D. T., Dinitro-ortho-cyclohexylphenol offers promise in control of citrus red mite. Journ. econ. Entom. **29**, 1936, 218—219; Kagy, J. F., Toxicity of some nitro-phenols as stomach poisons for several species of insects. Journ. econ. Entom. **29**, 1936, 397—405; ders., and Richardson, C.H., American Assoc. of econ. Entomologists, Paper reading session. Journ. econ. Entom. **29**, 1936, 52—61.

[3]) Chem. Ztrbl. 1934, II, 831.

[4]) Tattersfield, F., The relationship between the chemical constitution of organic compounds and their toxicity to insects. Journ. agric. Sci. **17**, 1927, 181—208.

[5]) Martin, H., and Salmon, E. S., The fungicidal properties of certain spray-fluids, XI (Synthetic solvents). Journ. agr. Sci. **24**, 1934, 469—490.

[6]) Angell, H. R., Hill, A. V. und Allan, J. M., (Daunenmehltau des Tabaks. Bekämpfung mit Benzol- und Toluoldämpfen im bedekten Saatbeet). Comm. Austr. C. sci. nd. Res. **9**, 1936, 249—254; Ref. chem. Ztrlbl. 1936, I. 416.

Es enthält Xylole, Trimethylbenzole und andere teilweise noch unbekannte Verbindungen, siedet zu etwa 90% zwischen 160—220°, spez. Gew. etwa 0,885. Besonders gute Wirkung schreibt Fester[1]) Mischungen von Rohbenzol und Pyridinbasen zu. Rohbenzol wird bei der Fraktionierung des Leichtöls und Mittelöls gewonnen und kommt in seinen Siedepunktgrenzen dem Schwerbenzol nahe.

Höher siedende Öle besitzen unzureichendes Durchdringungsvermögen für den Boden und infolgedessen mangelhafte Tiefenwirkung.

Naphthalin, $C_{10}H_8$, Smp. 80°, Sdp. 218°, farblose Tafeln von charakeristischem Geruch. Sublimiert schon bei einer wenig über dem Schmelzpunkt liegenden Temperatur. Naphthalin-Pikrat $C_{10}H_8 + C_6H_3O_7N_3$, Smp. 151,5°, auch durch kochendes Wasser nur langsam zu zersetzen, ist für die Analyse wichtig.

Naphthalin benutzt man als billiges, für Menschen und Tiere unschädliches Mittel in Form feiner, in Deutschland 1—4 qmm, in England 1—1,5 qmm großer Blättchen, 50 g je Kubikmeter Raum gegen Gewächshausschädlinge.[2]) Bei feinkörnigerem Material erfolgt die Verdunstung zu schnell. Die Temperaturen während der 36 Stunden dauernden Vergasung müssen zwischen 22—34° C liegen und dürfen nicht fallen, da sich sonst Naphthalin auf die feucht zu haltenden Pflanzen absetzt und Schädigungen verursacht. Bei kalter Außentemperatur sind die Gewächshäuser zwecks Vermeidung des Niederschlagens von zu viel Naphthalin an den kalten Fenstern zu bedeckt halten. Tomaten und Gurken sind in reiferem Zustand mit Naphthalin nicht zu begasen, weil sie durch Zurückhalten von Naphthalin ungenießbar werden.[3]) Nach Hartzell und Wilcoxon[4]) ist bei empfindlichen Pflanzen eine konstante 0,13 g je Kubikmeter betragende Naphthalinkonzentration der Luft bei 30° C und 60° relativer Feuchtigkeit bei 8stündiger Einwirkung genügend wirksam. Eine besondere Lampe zum Verdampfen des Naphthalins beschrieb Parker.[5]) Auch im Freien soll Naphthalin nach Stear[6]) als Räuchermittel brauchbar sein. Bei Versuchen mit auf Wiesen ausgestreutem Naphthalin blieb das Gras im Gegensatz zu anderen Pflanzen unbeschädigt.

Als Bodendesinfiziens (vgl. S. 207) ist Naphthalin trotz gelegentlicher Empfehlungen ohne Bedeutung geblieben. Höhere Pflanzen sollen schon bei 0,05% Naphthalingehalt der Erde im Wachstum zurückbleiben. Krauß[7]) empfahl ein für Pflanzen unschädliches Naphthalin und Schwefelkohlenstoff enthaltendes Prä-

[1]) Fester, G., Schädlingsbekämpfung in Argentinien. Angew. Chem. **45**, 1932, 40—43.

[2]) Trappmann, W., Schädlingsbekämpfung im Gewächshaus. Flugbl. **104—108** der Biol. Reichsanstalt.

[3]) Hartzell, A., Tolerance of different species and varieties of plants to naphthalene vapor. Journ. econ. Entom. **22**, 1929, 354—360.

[4]) Hartzell, A., and Wilcoxon, F., Naphthalene fumigation at controlled concentrations. Journ. econ. Entom. **23**, 1930, 608.

[5]) Parker, Th., On the control of red spider by means of naphthalene vaporised over a special lamp. Ann. Appl. Biol. **15**, 1928, 81—89.

[6]) Stear, J. R., Investigation of naphthalene as a fumigant against the peach tree borer, *Aegeria exitiosa Say* and sod insects, a progress report. Journ. econ. Entom. **26**, 1933, 903—906.

[7]) Krauß, J., Ein neues Bodendesinfektionsmittel. Nachrichtenbl. f. d. Pflanzenschutzdienst **11**, 1931, 64—65.

parat *Hetrochin* zur Bodenbehandlung. Im Boden verschwindet Naphthalin nicht durch Verdunstung, sondern durch Aufnahme und Veränderung durch den Boden, ein Vorgang, der sich verhältnismäßig schnell in Erde mit viel organischer Substanz oder feuchten oder unsterilisierten Böden abspielt.[1])

Tetralin, Tetrahydronaphthalin, $C_{10}H_{12}$, ein Öl von durchdringendem, naphthalinähnlichen Geruch und dem Sdp. 205°, D = 0,97, wird in großem Maßstabe durch Hydrierung von Naphthalin bereitet. Es bildet einen wesentlichen Bestandteil verschiedener Mittel gegen Ungeziefer, Blatt- und Blutläuse sowie Vorratsschädlinge.

Dekalin, Dekahydronaphthalin, $C_{10}H_{18}$, angenehm riechende Flüssigkeit vom Sdp. 189°, D = 0,883, wird wie Tetralin durch Naphthalinhydrierung gewonnen. Lösungen von Pyrethrinen und Rotenon in Dekalin eignen sich zur Fliegen- und Mückenbekämpfung.

Dipenten, dl-Limonen, $C_{10}H_{16}$, zu den sog. Terpenen gehörende Flüssigkeit von angenehmem, zitronenartigem Geruch, Sdp. 175—180°, in zahlreichen ätherischen Ölen vorkommend, wird als Blutlausmittel benutzt. Andere Terpengemische dienen als Insektizide, z. B. gegen Blattläuse.

Pinen, $C_{10}H_{16}$, Sdp. 155° ist der Hauptbestandteil des Terpentinöls, das seinerseits die Hauptfraktion des Kienöls, eines Nadelholzteerdestillates vorstellt. Es gibt Kienöle von sehr geringer bis zu sehr hoher Viskosität. Die letzten enthalten meist Harze, die pflanzengefährlich werden können. Für Sommerspritzungen können demnach nur Produkte von geringer Viskosität und hoher Flüchtigkeit verwandt werden.[2]) Thompson und Worthley[3]) wandten gegen *Carpocapsa pomonella* wasserdampfdestilliertes pine oil an.

Anthracen, $C_{14}H_{10}$, Smp. 217°, farblose, violett fluoreszierende Blättchen, ist ein wichtiger Bestandteil der Kohlenteeröle. Anthrazen und Anthrazenrückstände mit 1—2% Benzin oder Kerosen ist der Firma Meyer-Mainz[4]) als Räuchermittel gegen Frost geschützt.

β) Mineralöle

Geschichte der Anwendung von Mineralölen im Pflanzenschutz. Mineralöle, die nach Roark[5]) zur Zeit mengenmäßig an der Spitze aller in USA. verbrauchten Pflanzenschutzmittel stehen, sind als Schädlingsbekämpfungsmittel seit langem bekannt.

Leuchtöl (Petroleum, Kerosen) wurde bereits 1865 zur Bekämpfung von Schildläusen an Orangen empfohlen.[6]) Da in den ersten Jahren unverdünntes Leuchtöl nicht nur an ruhenden, sondern auch an belaubten Pflanzen angewandt und deshalb schwere Pflanzenschäden verursacht wurden, ergab sich sehr bald die Notwendigkeit, das Öl zu verdünnen. Dieses Ziel versuchte man durch Emulgierung in Wasser und durch mechanische Mischung mit Wasser zu erreichen. Seifige Petroleumemulsion ist nach Cruickshank[7]) schon seit 1870 bekannt. 1883 wurde die Riley-Hubbard-Formel zur Bereitung einer Petroleum-Seifen-Emulsion veröffentlicht[8]), der auch heute noch praktische Bedeutung zukommt. Die wasserlöslichen

---

[1]) Tattersfield, F., The decomposition of naphthalene in the soil and the effect upon its insecticidal action. Ann. Appl. Biol. **15**, 1928, 57—80.

[2]) Headlee, T. J., To what extent may organic insecticides be used as substitutes for arsenicals. Journ. econ. Entom. **27**, 1934, 148—156.

[3]) Thompson, F. M., and Worthley, H. N., Field studies with pine oils as destroyers of overwintering codling moth larvae. Journ. econ. Entom. **26**, 1933, 1112—1117.

[4]) Meyer-Mainz., D. R. P. 585095, 1933.

[5]) Roark, R. C., Use of economic poisons to safeguard crops. U. S. Daily, 20 July 1931, Washington DC. 1931.

[6]) Metcalf, L. C., Progress in spraying and dusting methods during the past seventy-five years. Transact. Ill. State Hort. Soc. for the year 1930, 287—307.

[7]) Zitiert nach: Hollrung, M., Die Mittel zur Bekämpfung der Pflanzenkrankheiten. 3. Aufl. 1923, S. 292.

[8]) Riley, C. V., Reports of experiments, chiefly with kerosene, upon the insects injuriously affecting the orange tree and the cotton plant. U. S. Dept. Agr., Div. Ent. Bull. **1**, 1883, 62.

Öle (miscible oils, soluble oils) wurden 1904 eingeführt. Die mechanische Mischung von Petroleum und Wasser mittels einer aus zwei getrennten Behältern bestehenden Spritze wurde 1888 von Goff[1]) beschrieben.

In der Zeit von 1903 bis 1910 wurde von verschiedenen Autoren[2]) festgestellt, daß die höher siedenden Schmieröle (lubricating oils) insektizid wirksamer als Petroleum sind. Die weitere Ausarbeitung von Mineralölspritzmitteln kam damit zunächst zum Stillstand, denn für die Hauptanwendungsgebiete hatten sich andere Bekämpfungsverfahren eingebürgert. Gegen die San-José-Laus *(Aspidiotus perniciosus Comst.)* wurde hauptsächlich Schwefelkalkbrühe, gegen *Citrus*-Schildläuse *(Chrysomphalus aurantii Mask.* und *Saissetia oleae Bern.)* in steigendem Maße Blausäure angewandt. Erst neuere Versuche, welche die Überlegenheit von Schweröleemulsionen gegen die San-José-Laus im Vergleich zur Schwefelkalkbrühe ergaben und weiter die Erfahrung, daß in einigen Bezirken Kaliforniens die Schildlausbekämpfung mit Blausäure zu unbefriedigenden Ergebnissen führte, weil sich HCN-resistente Schildlausstämme gebildet hatten, gaben Anlaß zu weiterer Anwendung und Vervollkommnung der Mineralölspritzmittel. Der im Jahre 1926 von Gray und de Ong[3]) erbrachte Nachweis, daß die pflanzenschädigende Wirkung der Mineralöle weitgehend von ihrem Reinheitsgrade abhängt, hatte zur Folge, daß zur Sommerspritzung Emulsionen hochgereinigter Öle (Weißöle, white oils) in Gebrauch kamen.

Die Literatur über Mineralöle im Pflanzenschutz ist so umfangreich, daß nicht alle erschienenen Arbeiten hier auch nur genannt werden können. Eine Zusammenstellung der wichtigsten Arbeiten bis 1929 enthält die Veröffentlichung von Swingle und Snapp.[4])

Chemische und physikalische Beschaffenheit der im Pflanzenschutz gebräuchlichen Mineralöle. Der Begriff Mineralöl umfaßt außer Erdöl auch z. B. Schieferöle und synthetische, etwa nach den Verfahren von Bergius und der I.G.-Farbenindustrie gewonnene Öle. In dem an natürlichen Erdölen armen Deutschland sind vielleicht die synthetischen Öle dazu berufen, die natürlichen zu ersetzen, falls es hier überhaupt zu einer wesentlich zunehmenden Verwendung der Mineralöle im Pflanzenschutz kommt. Augenblicklich deckt die deutsche Förderung an Erdöl den deutschen Gesamtbedarf nur zu etwa ein Zehntel.[5]) Zur Technologie (Vorkommen, Entstehung, Reinigung, Wertbestimmung) des Erdöls vgl. Ullmann.[6])

Die rohen Mineralöle stellen je nach den geologischen, chemischen und physikalischen Bedingungen, unter denen sie entstanden sind, komplizierte Gemische verschiedenartigster Kohlenwasserstoffe vor, unter denen folgende vier Klassen als wichtigste zu nennen sind: Paraffine (gesättigte Kohlenwasserstoffe mit

---

[1]) Zitiert nach Smith, R. H., The tank mixture method of using oil spray. Univ. Calif. Agr. Exp. Stat., Bull. **527**, 1932, 86.

[2]) Jarvis, C. D., Proprietary and home-made miscible oils for the control of the San-José scale. Conn. (Storrs) Agr. Exp. Stat. Bull. **54**, 1908, 169—197; Jones, P. R., Tests of sprays against the European fruit *lecanium* and the European pear scale. U. S. Dept. Agr., Bur. Ent. Bull. **80**, 1910, 147—160; Penny, C. L., Miscible oils: how to make them. Penn. State Col. Ann. Rpt. Off. Doc. **19**, 1908, 228—240.

[3]) Gray, G. P., and de Ong, E. R., California petroleum insecticides. Ind. and Engin. Chemistry **18**, 1925, 175—180; de Ong, E. R., Use of petroleum oils as insecticides. Oil and Gas Journ. **24**, 1926, 142.

[4]) Swingle, H. S., and Snapp, O. J., Petroleum oils and oil emulsions as insecticides, and their use against the San-José scale on peach trees in the South. U. S. Dept. Agr., Tech. Bull. **253**, 1931, 48.

[5]) Chemiker-Ztg. **58**, 1934, 828.

[6]) Ullmann, E., Enzyklopädie der technischen Chemie **4**, 1929, 495.

offenen Ketten), Naphthene (Zykloparaffine, ringförmige gesättigte Kohlenwasserstoffe), Olefine (offene Ketten mit Doppelbindungen), aromatische Kohlenwasserstoffe (Ringgebilde mit besonderen Bindungs- und Sättigungsverhältnissen). Die ersten beiden Gruppen bilden die Hauptbestandteile der Erdölkohlenwasserstoffe. Die beiden letzten Gruppen, zusammen oft nicht ganz richtig „ungesättigt" (unsaturated) genannt, spielen für die insektizide Wirkung eine gewisse, für pflanzenschädigende Wirkung eine entscheidende Rolle. Von Verunreinigungen, die in gleicher Hinsicht Bedeutung haben, seien noch die organischen Schwefelverbindungen genannt. Während pennsylvanische Erdölsorten verhältnismäßig viel Kohlenwasserstoffe der Paraffinreihe enthalten, finden sich in russischen Erdölen mehr Naphthene. Dazwischen stehen rumänische, mexikanische und kalifornische Sorten mit teilweise bemerkenswertem Gehalt an aromatischen Verbindungen. Stickstoffreich (bis 2,4%) sollen kalifornische und japanische Öle sein, stickstoffarm pennsylvanische, russische und rumänische; schwefelreich (bis 4,7%) sind besonders die spezifisch schweren Erdöle. An Sauerstoffverbindungen sind die Naphthensäuren, die als Emulgatoren dienen können, und die Asphaltstoffe zu nennen. Nach dem Asphaltgehalt teilt man Rohpetroleum ein in sog. „paraffin-base" Petroleum mit wenig oder keinem Asphalt, in „asphalt-base" Petroleum mit viel Asphalt und fast keinem festen Paraffin und endlich die Zwischensorten „mixed-base, paraffin-asphalt oder semi-asphalt". Eine Klassifikation der deutschen Erdöle auf Grund des spez. Gew., des Gehaltes an Olefinen, Paraffinen, Naphthenen, Asphalt und Bestandteilen, die unter 150° sieden, gab Keppeler.[1])

Rohes Erdöl *(crude oil, crude)* kommt für Pflanzenschutzzwecke nicht in Betracht. Die weitere Verarbeitung des Rohöls erfolgt durch Destillation und anschließende Raffination. Die wichtigsten Produkte der Erdöldestillation sind:

Name (in Klammern englische bzw. amerikanische Bezeichnung)	Siedepunkt °C	Spez. Gewicht
Benzin (petroleum spirit, motor sprit, petrol, gasoline, naphta)	bis 200	0,650—0,750
Leuchtöl, Petroleum, Kerosin (kerosene, paraffin, burning oil)	150—300	0,800—0,825
Gasöl, Treiböl, Solaröl (solar oil, gas oil)	250—340	0,865
Schmieröl (lubricating oil, lubricants)	340—500	0,900—0,950
Heizöl (fuel oil, residue)	über 300	0,900—0,960

Bei der Raffination ist zwischen chemischen und physikalischen Methoden zu unterscheiden. Chemische Mittel sind in erster Linie konzentrierte Schwefelsäure und Natronlauge, für schwefelhaltige Öle auch Natriumplumbit- („Doktorlösung") und Kalziumhypochloritlösung. Die Schwefelsäure wirkt bei tieferen Temperaturen nur physikalisch reinigend, d. h. als Lösungsmittel; erst bei erhöhten Temperaturen sulfurierend, oxydierend, polymerisierend und verharzend, wobei aber der größte Teil nur als Lösungsmittel für die Reaktionsprodukte dient. Nebenprodukt der Schwefelsäureraffination ist der sog. Säureteer, der auf Emulgatoren verarbeitet werden kann (vgl. Kapitel Netzmittel, S. 536); Raffinationslaugen können Naphthensäuren liefern (vgl. Kapitel Netzmittel, S. 535).

[1]) Keppeler, G., Physikalische und chemische Eigenschaften norddeutscher Erdöle. Petroleum **29**, 1933, 6—7.

Zu der neuerdings an Umfang gewinnenden physikalischen Raffination dienen Filtrations- bzw. Adsorptionsmethoden mit Fullererde, Floridin und anderen Bleicherden, Silikagel, aktiver Kohle sowie die Behandlung mit flüssigem SO_2 (Edeleanu-Verfahren.[1]) SO_2 löst unter geeigneten Bedingungen nur ungesättigte und aromatische Kohlenwasserstoffe.

Die nach der ersten oder zweiten Reinigung mittels Schwefelsäure oder flüssigem SO_2 zurückbleibenden „ungesättigten" Verbindungen sind nur durch bedeutend umständlichere Reinigungsprozesse zu entfernen, und sie sind auch nicht derartig pflanzenschädigend wie gerade die bei der ersten Reinigung weggeschafften Stoffe.

Eine besondere Charakterisierung der Öle erreicht man in USA. durch Festlegung ihrer Viskosität (gemessen mit dem Saybolt-Viskosimeter), ihres Reinheits- oder Raffinationsgrades (sulfonation test), ihres Oxydationsgrades und ihres Verdunstungsgrades bei 100°. Spez. Gewicht, Entflammungspunkt, Farbe, die für andere Verwendungszwecke der Öle eine große Rolle spielen, sind für Pflanzenschutzöle weniger wesentliche Merkmale.

Als Einzelmethode läßt die „Sulfonierung" (sulfonation fest) bedenkliche Eigenschaften der Öle am besten erkennen. Die Wirkung der Schwefelsäure ist bei dieser Prüfung eine vielfache: Schwefelverbindungen, Harze und Säuren werden gelöst oder niedergeschlagen, N-Basen und einige ungesättigte Kohlenwasserstoffe gebunden, die meisten ungesättigten Kohlenwasserstoffe polymerisiert, aromatische Verbindungen sulfoniert, einige Kohlenwasserstoffe auch oxydiert.

Emulgatoren und ihr Einfluß auf die physikalischen Eigenschaften der Emulsionen. Von der mechanischen Emulgierung (mechanical mixture) lediglich durch Spritzmaschinen ohne Zusatz eines Emulgators ist man wegen der zweifelhaften Wirkung auf Insekten und Pflanzen abgekommen. Man benutzt heute fast ausschließlich mit Hilfe von Emulgierungsmitteln hergestellte wässerige Emulsionen. Vielfach gebraucht man Seifen als Emulgatoren (Schmierseife, Kresolseife, insbesondere auch ölsaure Salze), ferner Leim, Kasein, Kalzium-, Ammonium- und Natriumkaseinat, Blutalbumin, Gelatine, Milch, Saponine, neutrale Salze, die bei der Reinigung der Rohöle erhaltenen wasserlöslichen Sulfosäuren und ihre Oxydationsprodukte (Penetrol), feste Stoffe wie Bentonit, Kaolin, Fullererde, Quillajarinde. Um die bakterielle Zersetzung organischer Emulgatoren wie Kasein oder Blutalbumin zu vermeiden, empfiehlt de Ong[2]) Zugabe von wenig Fichtennadelteeröl.

Kresolseifenlösung halten Melander, Spuler und Green[3]) für den besten Emulgator, Leim sowie Kaseinate für die geeignetsten Nichtseifenemulgatoren, die ebenso wie sulfosaure Salze besonders bei Verwendung von Seife niederschlagendem, hartem Wasser angebracht sind. Newcomer und Carter[4]) treten für Ammoniumkaseinat als besten Nichtseifenemulgator ein.

Durch die Art und Menge des Emulgators kann die Tröpfchengröße der dispersen Phase und damit die Güte und Beständigkeit der Emulsion sowie die

[1]) Edeleanu, L., Refining petroleum by liquified sulfur dioxide. Amer. Inst. Min. Eng., Bull. **93**, 1914, 2313.

[2]) de Ong, E. R.. Present trend of oil sprays. Journ. econ. Entom. **24**, 1931, 978—985.

[3]) Melander, A. L., Spuler, A., and Green, E. L., Oil sprays; their preparation and use for insect control. Wash. Agr. Expt. Stat., Bull. **184**, 1924, 31.

[4]) Newcomer, E. J., and Carter, R. H., Casein ammonia, a practical emulsifying agent for the preparation of oil emulsions by orchardists. Journ. econ. Entom. **26**, 1933, 880—887.

Geschwindigkeit der Ölabscheidung nach dem Spritzen und die Größe der ausgeschiedenen Ölttröpfchen in weiten Grenzen beeinflußt werden. Bezüglich der Beständigkeit sind zwei Typen von Ölemulsionen zu unterscheiden: die haltbaren (stable) und die leicht entmischbaren (quick braeking) Emulsionen. In den haltbaren Emulsionen kommt das Öl im wesentlichen erst nach der Verdunstung des Wassers als Insektizid zur Wirkung. Bei den leicht entmischbaren Emulsionen, die als Sommerspritzmittel dienen, soll das Wasser unmittelbar nach dem Spritzen von den Blättern ablaufen und nur das Öl als eine Blätter und Insekten gleichmäßig überziehende Schicht zurücklassen. Über den Einfluß der Emulgatoren auf die Ölabscheidung aus Emulsionen liegen unter anderen Untersuchungen von Smith[1]) vor. Er führt die Begriffe „anfängliche Abscheidung" (initial deposit) und „sekundäre Abscheidung" (secondary deposit) ein. Die erste findet in dem Augenblick des Auftreffens auf die Blätter statt, die zweite ist im wesentlichen ein Ergebnis der Verdunstung des Wassers. Aufgabe der Emulgatoren ist es nicht nur, lager- und transportfähige Emulsionen zu schaffen sowie gleichmäßige Verspritzbarkeit und gute Benetzungskraft zu garantieren, sondern auch die Menge der Ölabscheidung auf den Blättern zu regulieren. Untersuchungen über die Menge des auf den Blättern verbleibenden Öls in Abhängigkeit von Menge und Art des Emulgators, Art der Spritzung und Schwere des Öls sowie über Methoden einer genauen Bestimmung des nach der Spritzung auf den Blättern vorhandenen Öls führten Allison, Dawsey und Mitarbeiter und English[2]) durch.

Man unterscheidet in USA. lösliche Öle (miscible, soluble oils), das sind wasserarme und deshalb wenig frostempfindliche, klare Lösungen eines meist seifenartigen Emulgators im Öl, und Stammemulsionen (stock-emulsions), das sind hochkonzentrierte Emulsionen, bei denen jedoch das Wasser im Öl verteilt ist. Unter den Handelsmarken löslicher Öle unterscheidet Britton[3]) vier Gruppen: 1. Lubricating oils mit sulfonierten Pflanzenölen und Alkali, 2. Sulfonierte Mineralöle mit Alkali, 3. *Lubricating oils* mit Seife in Alkohol gelöst, 4. Lubricating oils in Phenol- oder Kresolseife in Lösung gebracht. Lösliche Öle enthalten außer dem Emulgator und wenig Wasser noch gewisse Lösungsvermittler, die auch beim späteren Verdünnen des Öls die Beständigkeit der Emulsionen erhöhen. Als solche Hilfsstoffe eignen sich nach Woodman[4]) in erster Linie Phenole und hydrierte Phenole, dann auch Fuselöl und Harzöl. Lösliche

[1]) Smith, R. H., Studies on the oil depositing qualities of oil spray mixtures. Journ. econ. Entom. **24**, 1931, 985—991.

[2]) Allison, Quantity of oil retained by *Citrus foliage* after spraying. Calif. Citrograph **16**, 1931, 481; Dawsey, L. H., Determination of the less refined mineral oils on leaf surfaces after spraying. Journ. Agr. Res. **52**, 1936, 681—690; Cressman, A. W., and Hiley, J., The relative quantities of oil deposited upon paraffin-coates plates and plant foliage by oil sprays. Journ. Agr. Res. **54**, 1937, 387—398; Haas, A. J., A method for determination the quantity of mineral oil retained by leaf surfaces afters spraying. Journ. Agr. Res. **46**, 1933, 41—49; English, L. L., A method for determining the quantitity of oil retained by *Ccitrus foliage* after spraying. Journ. Agr. Res. **41**, 1930, 131—133.

[3]) Britton, W. E., Oil sprays and oil injury. Journ. econ. Entom. **21**, 1928, 418—421.

[4]) Woodman, R. M., Benetzungs-, Spreitungs- und Emulgierungsmittel zum Gebrauch bei Zerstäubungsflüssigkeiten. Journ. Soc. chem. Ind., Chem. and Ind. **52**, 1933, Trans. 5—6; Ref. Chem. Ztrbl. 1933, II, 3909.

Öle sollen beim Verdünnen nicht in Wasser gegossen werden, sondern dieses soll nach und nach unter Rühren zum Öl gegeben werden.

Die Stammemulsionen sind besser mit Wasser zu verdünnen als die löslichen Öle. Wegen des höheren Wassergehaltes (bis 50%) sind sie jedoch frostempfindlich. Auch müssen sie vor Gebrauch wegen ihrer Neigung zur Entmischung stark geschüttelt werden und geben nicht so feine Öltröpfchen in den Emulsionen.

Praktische Herstellung der Emulsionen. Eine Anzahl bewährter Rezepte zur Bereitung seifenhaltiger und seifenfreier Ölemulsionen teilen z. B. Quaintance, Newcomer und Porter[1]) und Newcomer und Carter mit. Bezüglich der Herstellungsart werden hot-pumped oder boiled emulsions, cold-stirred und cold-pumped emulsions, ferner miscible oils unterschieden. Bei den ersten wird Seife (meist Fischölseife), Öl und Wasser gekocht und mit einer Pumpe durcheinandergearbeitet. Für die kalt gerührten Emulsionen, die etwas schwieriger zu bereiten sind, nimmt man ebenfalls Seifen, und zwar solche, deren Konsistenz das Erhitzen entbehrlich macht. Als Lösungsvermittler dienen Kresole, Zyklohexanol und Alkohole. Die kalt gepumpten Emulsionen werden meistens mit Nichtseifenemulgatoren, in erster Linie Kalziumkaseinat, hin und wieder auch mit Kupferkalkbrühe, Bentonit u. a. bereitet. Trotz Abwesenheit von Seife können solche kaltbereiteten Emulsionen gegen hartes Wasser empfindlich sein. Als Ursache dafür wurden nicht Kalzium- und Natriumionen, sondern Magnesiomionen erkannt (Eyer und Robinson).[2]) Selbstbereitete Kaseinatemulsionen haben 12—19 μ große Öltröpfchen, während Handelsmarken feinere Emulsionen mit nur etwa 2—4 μ großen Tröpfchen bilden (Newcomer und Carter).

Wirkung der Mineralöle auf Insekten. Die insektizide und ovizide Wirkung von Mineralölemulsionen ist nach den geltenden Anschauungen hauptsächlich physikalischer Natur. Insekten und ihre Eigelege werden ebenso wie die behandelten Pflanzen mit einem mehr oder weniger schwer flüchtigen Ölfilm überzogen, der den Gasaustausch weitgehend unterbindet. Der Tod der Insekten wird demnach von den meisten Autoren (z. B. Moore, Moore und Graham, de Ong, Knight und Chamberlin, English)[3]) auf Erstickung zurückgeführt. Allerdings erfolgt die Abtötung oft langsamer als nach Eintauchen in Wasser oder in sauerstofffreie Atmosphäre (Shafer[4]), de Ong und Mitarbeiter). Nach Ebeling[5]) lebten Schildläuse *(Aonidiella aurantii)* in sauerstofffreier Atmosphäre etwa 26 Stunden, in Öl getaucht etwa 72 Stunden. Außer der unmittelbaren Abtötung der Insekten und ihrer Eier verhindert der Ölbelag gespritzter Pflanzen mitunter den Neubefall für längere Zeit (Ebeling, Hartzell

---

[1]) Quaintance, A. L., Newcomer, E. J., and Porter, B. A., Lubricating oil sprays for use on dormant fruit trees. U. S. Dept. Agr., Farm. Bull. **1676**, 1931, 18.

[2]) Eyer, J. R., and Robinson, F. M., The effect of certain hard waters on the stability of cold mix lubricating oil emulsions. Journ. econ. Entom. **21**, 1928, 702—707.

[3]) Moore, W., Observations on the mode of action of contact insecticides. Journ. econ. Entom. **11**, 1918, 443—446; Moore, W., and Graham, S. A., Physical properties governing the efficiency of contact insecticides. Journ. Agr. Res. **13**, 1918, 523—538; de Ong, E. R., Knight, H., and Chamberlin, J., A preliminary study of petroleum oil as an insecticide for citrus trees. Hilgardia **2**, 1927, 351—384; English, L. L., Some properties of oil emulsions influencing insecticidal efficiency. Ill. Nat. Hist. Survey, Bull. **17**, 1928, 231—259.

[4]) Shafer, G. D., How contact insecticides kill. Mich. Agr. Expt. Stat., Tech. Bull. **11**, 1911, 65.

[5]) Ebeling, W., Effect of oil spray on California red scale at various stages of development. Hilgardia **10**, 1936, 95—125.

und Gambrell, Roß).[1]) Woglum und la Follette[2]) sehen darin einen der wichtigsten Punkte der Schildlausbekämpfung mit Mineralölen.

Die insektizide Wirksamkeit der Mineralöle wird, entsprechend ihrer überwiegend physikalischen Wirksamkeit, am besten durch physikalische Daten charakterisiert. In erster Linie hängt sie von der Viskosität ab (de Ong, Knight und Chamberlin, English, Spuler, Overley und Green)[3]), und zwar in dem Sinne, daß innerhalb bestimmter Grenzen mit steigender Viskosität die insektizide Wirksamkeit zunimmt. Im umgekehrten Verhältnis zur Viskosität steht die Flüchtigkeit (volatility) der Öle. Nach de Ong, Knight und Chamberlin werden leicht flüchtige Öle aus den Tracheen von Schildläusen wieder ausgestoßen, ohne die Tiere zu schädigen. Petroleum (Kerosen) ist nach de Ong[4]) zu flüchtig, um bei der Bekämpfung von Spinnmilben auch noch gegen die nach der Spritzung aus den Eiern schlüpfenden Milben wirksam zu sein.

Die Bedeutung des Reinheitsgrades der Öle für ihre insektizide Wirksamkeit wird nicht einheitlich beurteilt. De Ong[4]) zeigte, daß die ungesättigten Verbindungen gegen empfindliche Insekten (Käfer) besonders wirksam sind. Nach English ist der Reinheitsgrad von geringem Einfluß auf die Wirksamkeit der Öle gegen Aphiden. Spuler, Overley und Green konnten bei Ölen gleicher Viskosität mit (um 48% sulfonation test) verschiedenem Reinheitsgrad keine Unterschiede in der Wirkung auf die Eier der Obstmade feststellen. Swingle und Snapp beobachteten bei Ölen von 0 bis 68% unsulfonierbaren Bestandteilen die gleiche Wirkung gegen die San José-Laus. Auch Cressman und Dawsey[5]) stellten fest, daß die Wirksamkeit verschiedener Mineralöle gegen *Pseudoaonidia duplex Ckll.* weniger vom Reinheitsgrad der Öle als von der Menge des nach dem Spritzen auf der Pflanze verbleibenden Ölbelages abhing. Der verbleibende Ölbelag war um so größer, je höher der Ölgehalt und je geringer die Menge an Emulgator in der verwendeten Emulsion war.

De Ong, Knight und Chamberlin wiesen nach, daß leicht entmischbare Ölemulsionen (quick braeking emulsions) gegen *Aonidiella aurantii* wirksamer sind als beständige Emulsionen. Eine 2%ige quick braeking-Emulsion eines Schmieröles wirkte vollständig abtötend; das gleiche Öl war in 4 bis 8%igen beständigen Emulsionen nicht ausreichend wirksam. Sie ziehen deshalb Kaseinkalk und Kaseinnatrium als Emulgatoren der Seife vor, weil diese zu beständige Emulsionen gibt. Mit der de Ongschen Ansicht stimmen die Ergebnisse von

---

[1]) Hartzell, F. Z., and Gambrell, F. L., Lubricating oil emulsions for the control of pear psylla. N. Y. State Agr. Expt. Stat., Circ. **98**, 1928; dies., Dormant oil spray and the pear spray schedule. N. Y. State Agr. Expt. Stat. Circ. **102**, 1928, 4; Roß, W. A., Residual insecticidal action of lubricating oil sprays on the pear psylla. Sci. Agr. **7**, 1927, 395.

[2]) Woglum, R. S., and La Follette, J. R., The double treatment for scale pests in California citrus orchards. Journ. econ. Entom. **27**, 1934, 978—980.

[3]) Spuler, A., Overley, F. L., and Green, E. L., Oil sprays for summer use. Wash. Agr. Expt. Stat., Bull. **252**, 1931, 39.

[4]) de Ong, E. R., Present trend of oil sprays. Journ. econ. Entom. **24**, 1931, 978—985.

[5]) Cressman, A. W., and Dawsey, L. H., Oil Retention, oil-emulsifier ratio, and oil-water ratio as affecting the insecticidal efficiency of emulsions. Journ. Agr. Res. **49**, 1934, 1—19; dies., The comparative insecticidal efficiency against the camphor scale of spray oils with different unsulphonatable residues. Journ. Agr. Res. **52**, 1936, 865—878.

Griffin, Richardson und Burdette[1]) insofern überein, als sie zeigten, daß bei gleichem Ölgehalt die Wirksamkeit der Emulsionen gegen Aphiden mit steigender Tröpfchengröße zunimmt. Diese Autoren nehmen an, daß die höhere Wirksamkeit leicht entmischbarer Emulsionen dadurch zu erklären ist, daß bei gleichmäßig negativer elektrischer Ladung der Pflanzenoberfläche und der Öltröpfchen größere Tröpfchen mit relativ kleiner Gesamtoberfläche weniger abgestoßen werden als die kleineren Tröpfchen beständiger Emulsionen. Nach Swingle und Snapp waren 2%ige quick braeking Emulsionen gegen die San José-Laus nur wenig wirksamer als beständige Emulsionen von gleichem Ölgehalt. Auch Newcomer und Yothers[2]) stellten fast gleiche Wirksamkeit wenig beständiger Kaseinat-Ölemulsionen und beständiger Seifen-Ölemulsionen gegen die San José-Laus fest.

Der Einfluß der physikalischen und chemischen Eigenschaften der Mineralöle und Mineralölemulsionen auf ihre insektizide und phytotoxische Wirksamkeit wird genauer von Martin[3]) behandelt, der zum Zweck der Standardisierung der zur Schädlingsbekämpfung geeigneten Öle die Versuchsergebnisse untereinander kritisch vergleicht.

Wirkung der Mineralöle auf die Pflanzen. — Winter- und Sommer spritzung. Die Verwendung von Mineralölemulsionen zur Winterspritzung ist für die Pflanzen im allgemeinen ungefährlich. Wenn aber unmittelbar nach dem Spritzen Frost eintritt, können die behandelten Pflanzen geschädigt werden (Evans, Wakeland, Yothers).[4]) Aus diesem Grunde empfehlen Swingle und Snapp, Mineralöle im Winter nicht bei Temperaturen unter 5° C anzuwenden. Wegen der größeren Widerstandsfähigkeit der Bäume während der Winterruhe können verhältnismäßig hoch viskose Öle von mittlerem Reinheitsgrade als Winterspritzmittel angewendet werden. Nach Robinson, Fisher und Spuler[5]) sollen Öle zur Winterspritzung eine Viskosität von 100—120 Sekunden. Saybolt bei 100° F und einen Reinheitsgrad von 50—85% unsulfonierbaren Bestandteile besitzen. Unter Berücksichtigung von Viskosität, Siedepunkt und Reinheitsgrad stellt Martin Normen für Mineralöle zur Winterspritzung, zur Anwendung für die Zeit zwischen Knospenaufbruch und Blüte und ferner zur Behandlung belaubter Pflanzen auf.

Gray und de Ong (1925) und de Ong (1926) wiesen nach, daß Mineralöle für belaubte Pflanzen um so schädlicher sind, je höher ihr Gehalt an ungesättigten

---

[1]) Griffin, E. L., Richardson, C. H., and Burdette, R. C., Relation of the size of oil drops to toxicity of petroleum oil emulsions to aphids. Journ. Agr. Res. **34**, 1927, 727—738.

[2]) Newcomer, E. J., and Yothers, M. A., Experiments for the control of the San-José scale with lubricating oil emulsions in the Pacific Northwest. U. S. Dept. Agr., Circ. **172**, 1931, 12.

[3]) Martin, H., The standardisation of petroleum and tar oils and preparations as insecticides. Ann. Appl. Biol. **22**, 1935, 334—414.

[4]) Evans, H., Oil sprays: their use and effectiveness in control of fruit tree leaf-roller, oyster-shell scale, and blister mite. Brit. Columbia Dept. Agr., Hort. Branch. Circ. (new hort. ser.) **68**, 1927, 11; Wakeland, C., The fruit tree leaf-roller. Its control in Southern Idaho by the use of oil emulsion sprays. Idaho Agr. Expt. Stat., Bull. **137**, 1925, 11; Yothers, W. W., The effects of oil insecticides on citrus trees and fruits. Journ. econ. Entom. **6**, 1913, 161—164.

[5]) Robinson, R. H., Fisher, D. F., and Spuler, A., The western co-operative oil spray project. Science (n. s.) **71**, 1930, 440—441.

Verbindungen ist. Green[1]) zeigte, daß die pflanzenschädigenden Eigenschaften der Öle im allgemeinen mit dem Anwachsen des sulfonierbaren Anteils, des Säure- und Schwefelgehaltes, der Emulgierbarkeit, der Bromadsorption der Öle zunehmen. Ölschäden sind außerdem weitgehend durch den physiologischen Zustand der behandelten Pflanzen (Browne, Hartzell, Kelley, Spuler und Mitarbeiter, Woodhams)[2]) und durch Witterungseinflüsse (Young[3]) bedingt. Als obere Grenze für eine gefahrlose Anwendung von Mineralölen gibt Browne die Temperatur von 32° C an. Nach Kelley sollen Mineralöle bei sehr hoher Luftfeuchtigkeit nicht gebraucht werden. De Ong[4]) empfiehlt für hohe Temperaturen schwer oxydierbare Öle mit einer Viskosität von 40—50 Sekunden Saybolt bei 100° F und einem Reinheitsgrad von 90% unsulfonierbaren Bestandteilen, für niedrige Sommertemperaturen Öle mit 80 Sekunden Saybolt und gegen 99% unsulfonierbaren Bestandteilen.

De Ong, Knight und Chamberlin stellen zwei deutlich unterscheidbare Formen von Ölschäden an Zitrusbäumen fest: eine akute Form (bedingt durch niedrig siedende Öle) und eine chronische (bedingt durch hochsiedende Öle). Die akute Schädigung läßt zwei Phasen erkennen: Im Lauf von 48 Stunden nach der Spritzung stirbt das Blattgewebe ab; nach 3—4 Tagen tritt Blattfall ein, ohne daß die geschädigten Blätter ihre Farbe wesentlich geändert haben. Schäden an Früchten und Holz treten nur auf, wenn wenig gereinigte Öle benutzt wurden. Bei der chronischen Schädigung durch hochsiedende Öle, die einen Tage und Wochen haltbaren Film auf Zweigen und Blättern bilden, werden die Blätter gelb, und einige Tage nach der Behandlung tritt Blattfall ein, der wochenlang andauern kann. Selbst stärkere Äste können bei der chronischen Schädigung verkümmern und absterben. Im einzelnen sind die Blattschäden durch Mineralöle auf physikalische und chemische Vorgänge zurückzuführen. Die Öle verstopfen die Spaltöffnungen und dringen bei entsprechender Viskosität in die Interzellularräume und Gefäße ein. Giftige Bestandteile der Öle, besonders die „ungesättigten" Verbindungen, schädigen die Zellen. Das Eindringen der Öle in das pflanzliche Gewebe und dadurch bedingte physiologische Veränderungen (Chlorophyll- und Stärkeanreicherung in den Blättern, Stimulation) sind eingehend untersucht worden (vgl. Rohrbaugh, Young und Morris, Young[5]); in diesen Arbeiten weitere Literaturangaben).

---

[1]) Green, J. R., Chemical and physical properties of petroleum spray oils. Journ. Agr. Res. **44**, 1932, 773—787.

[2]) Browne, A. C., The oil emulsions, a brief survey. Calif. Dept. Agr., Bull. **19**, 1930, 389—408; Hartzell, F. J., Inivestigations aimed at reducing the cost of pear psylla control. Journ. econ. Entom. **24**, 1931, 71—77; Kelley, V. W., Effect of certain hydrocarbon oils on transpiration rate of some deciduous tree fruits. Ill. Agr. Expt. Stat., Bull. **353**, 1930, 581 bis 600; Spuler, A., Overley, F. L., and Green, E. L., Oil sprays for dormant use. Wash. Agr. Expt., Stat., Bull. **247**, 1931, 27; Woodhams, G. E., Petroleum oil sprays on nursery stock. Calif. Dept. Agr., Mo. Bull. **20**, 1931, 325—330.

[3]) Young, P. A., Spray oil injury in apple leaves and limbs. Phytopathol. **20**, 1930, 122.

[4]) de Ong, E. R., Spezifications for petroleum oils to be used on plants. Journ. econ. Entom. **21**, 1928, 697—702.

[5]) Rohrbaugh, P. W., Penetration and accumulation of petroleum spray oils in the leaves, twigs and fruit trees. Plant. Physiol. **9**, 1934, 699—730; Young, P. A., and Morris, H. E., Injury to apple by petroleum oil sprays. Journ. Agr. Res. **47**, 1933, 505—522;

Anwendung der Mineralöle und Kombinationen mit anderen Bekämpfungsmitteln. Als Winterspritzmittel finden Mineralöle hauptsächlich Verwendung gegen Kokkiden und Kokkideneier, gegen Eier von Tetranychiden, Kapsiden, verschiedenen Lepidopteren (z. B. *Cacoecia argyrospila Walker*). Im Sommer dienen Mineralöle allein oder in Kombination mit anderen Insektiziden zur Bekämpfung von Schild- und Blattläusen, Spinnmilben, der Obstmade *(Carpocapsa pomonella L)*, von Homopteren *(Empoasca mali Le B., Empoa rosae L.)*.

Seifenhaltige Emulsionen vertragen sich nicht mit Blei-, Kalzium- oder Magnesiumarsenat, Silikofluoriden, Schwefelkalk- oder Schwefelbariumbrühen. Seifenfreie Emulsionen sind bis zu einem gewissen Grade mit Kupferkalkbrühe und Bleiarsenat verwendbar (Swingle und Snapp). Nach Quaintance, Newcomer und Porter[1]) ist die Kombination von Mineralöl mit Schwefelkalkbrühe für die Pflanzen gefährlich. Auch die Spritzfolge Schwefelkalkbrühe — Ölemulsion kann nach Overholser und Overley[2]) zu Pflanzenschädigungen führen. Zur Obstmadenbekämpfung hat sich die Kombination von Mineralöl mit Bleiarsenat oder Nikotinsulfat bewährt, da durch das Öl 80—95% der Eier dieses Schädlings vernichtet werden. Öl mit Bleiarsenat soll nach Spuler, Overley und Green nicht mehr nach dem 15. Juli gespritzt werden, da sonst die Entfernung des Giftbelages von den Früchten Schwierigkeiten bereitet. Die Geschichte der besonders wichtigen Kombination Öl-Nikotin hat Herbert[3]) beschrieben. Kerosen kann nach Smith[4]) als Aktivator für Nikotin dienen. Nach McWorter[5]) sollen Mineralölemulsionen auch fungizid (gegen *Sphaerotheca pannosa*) wirken. Guba[6]) konnte allerdings diese Befunde nicht voll bestätigen. Auch Rothe[7]) konnte mit Ölen allein keine ausreichende Wirkung gegen *Fusicladium* erzielen. Die Wirksamkeit von Kupferkalkbrühe ließ sich jedoch durch Zusatz von Öl steigern. Nach Quaintance, Newcomer und Porter wurde die Wirksamkeit von Ölemulsionen gegen Schildläuse durch Kombination mit Kupferkalkbrühe vermindert. Mineralölemulsionen, die Kupferazetat oder Kupferoxychlorid als Fungizide enthalten, sind in Patenten der I.G.-Farbenindustrie (D.R.P. 582702) beschrieben.

Versuche, unverdünnte, jedoch mit Emulgatoren versetzte Öle vom Flugzeug aus direkt auf Pflanzen zu versprühen, haben in USA. neuerdings in der Bekämpfung von Thrips, Schildläusen u. a. vielversprechende Erfolge gezeitigt

---

Young, P. A., Distribution and effect of petroleum oils and kerosenes in potato, cucumber; turnip, barley and onion. Journ. Agr. Res. **51**, 1936, 925—934.

[1]) Quaintance, A. L., Newcomer, E. J., and Porter, B. A., Lubricating oil sprays for use on dormant fruit trees. U. S. Dept. Agr., Farm. Bull. **1676**, 1931, 18.

[2]) Overholser, E. L., and Overley, F. L., Effect of oil sprays on apple trees. Wash. Agr. Expt. Stat. Bull. **245**, 1930, 43.

[3]) Herbert, F. B., History of the oil and nicotine combination. Journ. econ. Entom. **24**, 1931, 991—997.

[4]) Smith, R., The preparation of nicotine dust as an insecticide. Calif. Agr. Expt. Stat. Bull. **336**, 1921. 261—274.

[5]) Mc. Whorter, F. P., Fungicidal value of oil sprays. Phytopathol. **17**, 1927, 201—202.

[6]) Guba, E. F., Control of cucumber powdery mildew in greenhouses. Phytopathol. **18**, 1928, 847—860.

[7]) Rothe, G., Mineralöle im Pflanzenschutz II. Nachrichtenbl. f. d. Dtsch. Pflanzenschutzdienst **17**, 1937, 46—48.

(Herbert, Parker).[1]) Das Verfahren ist erst durch Verwendung hochgereinigter Weißöle und besonders fein vernebelnder Spritzen (Vapo dust-Verfahren) möglich geworden.

Petroleum für sich oder in Kombination mit Schwefelkohlenstoff benutzte man vor etwa 40 Jahren gegen die Reblaus als Bodendesinfiziens. Nach Thiem und Kalandadze[2]) kann Petroleum die mangelhafte oberflächliche Entseuchungskraft des Schwefelkohlenstoffes beheben und ist zur oberflächlichen Entseuchung von Reblausherden, deren Reben der Vernichtung anheimfallen, sehr geeignet.

Gegen Fliegen, Stechmücken, Wohnungsungeziefer dienen besondere Erdölpräparate, die unverdünnt versprüht werden. Sie enthalten als toxische Zugaben Pyrethrum, geringe Mengen aromatischer Ester und ätherischer Öle. Für die Bereitung derartiger Präparate empfiehlt Pannewitz[3]) Petroleumfraktionen mit den Siedegrenzen von 160—297° C., (50% bis 221°), mit 11,4% Olefinen, 15,5% aromatischen Bestandteilen, 12,1% Naphthenen, 61% Paraffinen und dem Toluolwert von 20,8%, sowie 0,5% Destillationsrückstand.

γ) Teeröle

Geschichte der Anwendung von Teerölen im Pflanzenschutz: Teeröle aus Braun- oder Steinkohle werden vornehmlich, besonders in Europa, als Winterspritzmittel in größerem Umfange gebraucht.

In den „Comptes-rendus des séances de la Société entomolog. de Belgique" 1889 (S. 167) teilte Robbes mit, daß er Teeröle mit Erfolg zur Abtötung der Eigelege des Schwammspinners benutzt hat. Im Jahre 1894 stellte Sajo[4]) die Wirksamkeit von Steinkohlenteeröl (Anthrazenöl) gegen *Mytilaspis pomorum Bché.* sowie gegen Eigelege des Schwammspinners und Ringelspinners fest. Del Guercio[5]) empfahl 1892 ein mit weicher Seife emulgiertes schweres Teeröl, das also bereits als ein „wasserlösliches Obstbaumkarbolineum" im heutigen Sinne zu bezeichnen wäre, zur Blutlausbekämpfung im Winter. Der Name „Karbolineum" erscheint nach Houben und Hilgendorff[6]) zuerst Ende der 70er Jahre als Bezeichnung eines von Avenarius hergestellten Erzeugnisses und taucht dann als Name eines Holzabstriches in einem Avenarius erteilten Patent (D. R. P. 46021) auf. Ende 1901 erschien ein an Flemming erteiltes Patent (D. R. P. 127499) über ein „Verfahren zum Vernichten der Baum- und Weinrebenschädlinge und Ablösen der Borke, darin bestehend, daß man den Stamm mit einem Gemisch von Karbolineum und Kalkmilch" bestreicht. Die Einführung des wasserlöslichen Karbolineums in die große Pflanzenschutzpraxis geht wohl in der Hauptsache auf die im Jahre 1908 erschienene Veröffentlichung von Betten[7]) zurück. Seit dieser Zeit wurde

[1]) Herbert, F. B., Airplane liquid spraying. Journ. econ. Entom. **26**, 1933, 1052—1056; Parker, W. B., Vapo Dust—a development in scientific pest control. Journ. econ. Entom. **26**, 1933, 718—720.

[2]) Thiem, H., u. Kalandadze, L., Petroleum als Reblausbekämpfungsmittel. Ztschr. angew. Ent. **18**, 1931, 319—343.

[3]) Pannewitz, E., Über die Toxizität von Mineralölkombinationen mit ätherischen Ölen bei Insektenvertilgungsmitteln mit Petroleumbasis. Ztschr. Desinfektion **23**, 1931, 339—342.

[4]) Sajo, K., Beiträge zur landwirtschaftlichen Insektenkunde. 2. Versuche mit Theeröl. Ztschr. Pflanzenkrankht. u. -schutz. **4**, 1894, 5—6.

[5]) Del Guercio, G., Notizie biologiche della *Schizoneura lanigera Hausm.* L'Agricoltura italiana **18**, 1892, 379—391.

[6]) Houben, J., u. Hilgendorff, G., Über Obstbaumkarbolineum I. Arb. d. Biol. Reichsanst. **14**, 1926, 109—162.

[7]) Betten, R., Neueste Versuche und Erfahrungen mit dem Karbolineum als sicheres Mittel gegen Blutlaus, Krebs und Brand, gegen *Fusicladium* und Ungeziefer aller Art. Verlag des „Erfurter Führers im Obst- u. Gartenbau", 1908.

Karbolineum von zahlreichen Autoren als Insektizid, Fungizid und Bodendesinfiziens geprüft. Eine Zusammenfassung der ersten Versuche bis 1911 bringt Molz[1]), der selbst Versuche über die Wirksamkeit der Bestandteile der Karbolineen (Leicht-, Mittel- und Schweröle, Rohbasen und Rohphenole) durchführte.

Chemische und physikalische Beschaffenheit der Teerölzubereitungen. In ähnlicher Weise, wie bei den Mineralölzubereitungen zwischen „löslichen Ölen" (miscible oder soluble oils) und den konzentrierten „Stammemulsionen" (stock-emulsions) unterschieden wurde (vgl. S. 478), teilt man auch die auf Teerölbasis aufgebauten Präparate in lösliche Öle, die sog. „wasserlöslichen Obstbaumkarbolineen" und in Stammemulsionen, die sog. „Baumspritzmittel" ein. Im Gegensatz zu wasserlöslichen Obstbaumkarbolineen, welche klare wasserarme Lösungen von Seifen in Teerölen vorstellen, sind Baumspritzmittel 30—40% Wasser enthaltende Stammemulsionen und dementsprechend stets trübe und von sahniger bis fast breiartiger Beschaffenheit. An Stelle der kalkempfindlichen Seifen enthalten sie sulfonierte Öle als Emulgatoren und sind dadurch kalkbeständig, also auch gegen sehr hartes Wasser unempfindlich und mit kalkhaltigen Mitteln, z. B. mit Kupferkalkbrühe mischbar. Die große Emulsionsbeständigkeit der Obstbaumkarbolineen wird von keinem Baumspritzmittel erreicht. Die bald einsetzende Entmischung der Emulsionen führt allerdings meistens nicht zur Abscheidung homogener Ölschichten wie dies bei minderwertigen Karbolineen vorkommt, sondern nur zu Verdichtungen der Emulsionen, die sich in ihrer Zusammensetzung derjenigen der ursprünglichen Vorratsemulsion nähern. Gewisse Verschiebungen im Verhältnis der Konzentrationen der Einzelbestandteile, z. B. Anreicherung der Phenole, können dabei aber auftreten.

Als Teeröle finden vorwiegend Destillate aus Steinkohlen, weniger solche aus Braunkohlen, bituminösen Schiefern, Torf und Holz Verwendung. Nach ihrem Gehalt an Anthrazen-, Mittel- oder Leichtölen unterscheidet man Obstbaumkarbolineen bzw. Baumspritzmittel aus Schweröl und solche aus Mittelöl. Bisweilen unterliegen die Öle noch einer besonderen Behandlung. So werden z. B. Chlorierungen der Teeröle zwecks Vermeidung der Ausscheidung von Naphthalin, Phenanthren, Anthrazen und anderer Verbindungen vorgenommen. Analytische Werte über die Zusammensetzung von Obstbaumkarbolineum veröffentlichten Houben und Hilgendorff, Weichherz, Profft und Götze, L. und J. Deshusses, Jencic und Bajec, Lindblom und Sjöberg und Martin.[2])

---

[1]) Molz, E., Untersuchungen über die Wirkung des Karbolineums als Pflanzenschutzmittel. Ztrbl. Bakt. II, **30**, 1911, 181—232.

[2]) Houben, J., u. Hilgendorff, G., Über Obstbaumkarbolineum I. Arb. d. Biol. Reichsanst. **14**, 1926, 109—162; Weichherz, J., Über die Eigenschaften und Zusammensetzung des wasserlöslichen Obstbaumkarbolineums. Chemiker-Ztg. **54**, 1930, 702—704; Jencic, S., u. Bajec, B., Über Emulsionen von Obstbaumkarbolineum. Koll. Ztschr. **55**, 1931, 212—228; Lindblom, A., u. Sjöberg, K., Studier rörande fruktträdskarbolineum. Meddel. Centralanst. försöksväs. jordbruksomr. **397**, 1931; Profft, E., u. Götze, G., Untersuchungen über Obstbaumkarbolineum. Ztrbl. Bakt. II, **83**, 1931, 127—164; Deshusses, L. A., et Deshusses, I., Contribution à l'analyse et à la normalisation des carbolineums bruts et solubles. Helv. Chim. Act. **15**, 1932, 1030—1048; Martin, H., The standardisation of petroleum and tar oils and preparations as insecticides. Ann. appl. Biol. **22**, 1935, 334—414.

Die Teerölpräparate zeigen den großen Nachteil stark voneinander abweichender Zusammensetzung, da die zu ihrer Herstellung dienenden Teerölfraktionen trotz gleicher Herkunft verschieden ausfallen können. Um minderwertige Präparate auszuschließen und bis zu einem bestimmten Grade die gleichbleibende Zusammensetzung der übrigen zu sichern, wurden auf Anregung von Appel[1]) von der Biologischen Reichsanstalt für Land- und Forstwirtschaft auf Grund von Untersuchungen in- und ausländischer Obstbaumkarbolineen Normen[2]) aufgestellt. Diese Normen umgrenzen lediglich die Ansprüche, denen Obstbaumkarbolineen hinsichtlich ihrer chemischen und physikalischen Beschaffenheit genügen müssen, um als einwandfreie und zuverlässig unschädliche Pflanzenschutzmittel zu gelten. Der innerhalb der Normen gewährte Spielraum ermöglicht, Obstbaumkarbolineen von noch erheblich verschiedener Zusammensetzung in den Verkehr zu bringen, die auch hinsichtlich ihres Wirkungsgrades voneinander abweichen können.

Die ursprünglich nur für wasserlösliche Obstbaumkarbolineen aufgestellten Normen lauten:

1. Obstbaumkarbolineum muß von gleichmäßig flüssiger Beschaffenheit sein und darf weder Schichten noch Ausscheidungen aufweisen.

2. Seine 10- und 15%igen Emulsionen mit destilliertem Wasser dürfen bei 72stündigem ruhigem Stehen in gefüllter und geschlossener Flasche keine Entmischung unter Ölabscheidung zeigen.

3. Es muß mindestens 60% Kohlenteeröl enthalten, das zu mindestens 20% über 270° C sieden muß.

4. Der restliche Anteil des Obstbaumkarbolineums darf, soweit er nicht ebenfalls aus Kohlenteerölen der angegebenen Beschaffenheit besteht, nur Stoffe enthalten, deren Unschädlichkeit bekannt ist.

5. Obstbaumkarbolineum darf nicht mehr als 15% saure Öle und nicht mehr als 4% organische Basen enthalten.

Der Bedingung zu Punkt 1 entsprechen nur Karbolineen mit wenig Naphthalin, Anthrazen und Phenanthren, da diese Verbindungen bei kalter Lagerung der Präparate unerwünschte Ausscheidungen verursachen. Auf die Emulgierbarkeit und Emulsionshaltbarkeit der Obstbaumkarbolineen wurde besonderer Wert gelegt, weil sich zeigte, daß bei der Entmischung der wässerigen Emulsionen nicht nur hochkonzentrierte, pflanzenschädliche Produkte entstehen können, sondern auch solche völlig veränderter Zusammensetzung, wobei z. B. der Gehalt an sauren Ölen gegenüber dem des Ausgangsstoffes erheblich zunehmen kann. Ein bestimmter Gehalt der Karbolineen an hochsiedenden Ölen ist durch die besondere ovizide Wirksamkeit dieser Fraktionen begründet. Eine obere Grenzzahl für den Gehalt an sauren Ölen mußte festgelegt werden, weil Karbolineen mit darüber hinausgehendem Gehalt als pflanzenschädlich anzusehen sind.

Zu den Normen der Biologischen Reichsanstalt wurden verschiedene Abänderungen vorgeschlagen. Profft und Götze fordern 50% Mindestgehalt an über 200° siedenden Kohlenwasserstoffen, weitergehende Steigerung der über 250° siedenden Anteile und Beschränkung des Wassergehaltes. L. und I. Deshusses setzen den Mindestölgehalt auf 75% herauf und legen den Höchstgehalt an Wasser auf 10% fest. Zugabe von 25% Braunkohlenteeröl oder 10% über 200° siedendem Mineralöl ist nach ihnen zulässig. Sie unterscheiden ferner Karbolineen

[1]) Appel, O., Zur Karbolineumfrage. Nachrichtenbl. f. d. Dtsch. Pflanzenschutzdienst **2**, 1922, 9—10.

[2]) Houben, J., Normierung der Obstbaumkarbolineen. Nachrichtenbl. f. d. Dtsch. Pflanzenschutzdienst **10**, 1930, 2—3.

vom Anthrazenöltyp, deren Kohlenwasserstoffe zu 50% über 250° und mindestens zu 90% über 200° sieden, und Karbolineen vom Mittelöltyp, deren Kohlenwasserstoffe mindestens zu 80% über 200° sieden. Beran und Watzl[1]) empfehlen, in den sonst als zweckmäßig anerkannten Normen unter Punkt 2 anstatt „10- und 15%igen Emulsionen" „Prozentsätze, die als Winterspritzmittel verwendet werden sollen" zu setzen und die Haltbarkeit der Emulsionen durch Titration mit n/10 $MgCl_2$-Lösung zu prüfen. 15 ccm $MgCl_2$-Lösung soll in 100 ccm 10%iger Emulsion keine sofortige Entmischung bewirken. Ferner fordern sie 40% an über 220° siedenden Bestandteilen und weiter, von einer Höchstgrenze für organische Basen abzusehen.

Unter Berücksichtigung neuerer Erfahrungen und unter Einbeziehung der Baumspritzmittel wurden von der Biologischen Reichsanstalt und der Fachgruppe Pflanzenschutz- und Schädlingsbekämpfungsmittel der Wirtschaftsgruppe Chemische Industrie 1936 neue Normen[2]) aufgestellt. Diese Normen lauten:

A. Obstbaumkarbolineen.

1. Obstbaumkarbolineum muß von gleichmäßig flüssiger Beschaffenheit sein und darf weder Schichten noch Ausscheidungen aufweisen.

2. Seine 5- und 10%igen Emulsionen mit destilliertem Wasser dürfen bei 48stündigem ruhigem Stehen in gefüllter und geschlossener Flasche keine Entmischung unter Ölabscheidung zeigen.

3. Es soll mindestens 75% Kohlenteeröl enthalten. Von diesem Kohlenteeröl sollen mindestens 30% über 270° und höchstens 10% unter 200° sieden. Erzeugnisse aus Kohlenteerölen mit 75% und mehr über 270° siedenden Anteilen sind als Obstbaumkarbolineum aus Schweröl, Erzeugnisse aus Kohlenteerölen mit 30 bis (unter) 75% über 270° siedenden Anteilen als Obstbaumkarbolineum aus Mittelöl zu bezeichnen.

4. Der restliche Anteil des Obstbaumkarbolineums darf, soweit er nicht ebenfalls aus Kohlenteeröl der angegebenen Beschaffenheit besteht, nur Stoffe enthalten, deren Unschädlichkeit bekannt ist.

5. Obstbaumkarbolineum darf nicht mehr als 10% Phenole enthalten.

6. Die Teeröle des Obstbaumkarbolineums müssen zu mindestens 55% in Dimethylsulfat löslich sein.

B. Baumspritzmittel.

1. Baumspritzmittel (Teerölemulsionen) muß nach Umschütteln von gleichmäßiger flüssiger Beschaffenheit sein und darf danach feste oder ölige Ausscheidungen nicht aufweisen.

2. Seine 5- und 10%igen wässerigen Gebrauchsemulsionen dürfen nach 48stündigem ruhigem Stehen nur Emulsionsverdichtungen oder Emulsionsverdünnungen, jedoch keine Ölabscheidungen aufweisen. Die Emulsionen sollen sich auch nach 48stündigem Stehen durch leichtes Hin- und Herbewegen mühelos zu einheitlichen Flüssigkeiten zurückverwandeln lassen.

3. Es soll mindestens 55% Kohlenteeröl enthalten. Von dem Kohlenteeröl sollen mindestens 60% über 270° und höchstens 10% unter 200° sieden.

4. Der restliche Anteil des Baumspritzmittels darf, soweit er nicht ebenfalls aus Kohlenteeröl der angegebenen Beschaffenheit besteht, nur Stoffe enthalten, deren Unschädlichkeit bekannt ist.

5. Es darf nicht mehr als 6% Phenole enthalten.

6. Die Teeröle des Baumspritzmittels müssen zu mindestens 55% in Dimethylsulfat löslich sein.

---

[1]) Beran, F., u. Watzl, O., Untersuchungen über Obstbaumkarbolineen. Ztschr. angew. Ent. **20**, 1933, 382—414.

[2]) Hilgendorff, G., Normen für Obstbaumkarbolineen und Baumspritzmittel (Teerölemulsionen) Nachrichtenbl. f. d. Dtsch. Pflanzenschutzdienst **16**, 1936, 97—98 und 108.

Unter Berücksichtigung der bisher gemachten Erfahrungen stellte Martin[1]) Normen für zwei Typen von Teerölpräparaten auf, von denen der eine für die Winterspritzung im allgemeinen, der andere besonders für die Bekämpfung von Aphiden- und Psyllideneiern geeignet ist.

Die insektizide, ovizide und phytotoxische Wirksamkeit von Teerölzubereitungen in Abhängigkeit von ihren physikalischen und chemischen Eigenschaften. Die ovizide Wirksamkeit der Teerölemulsionen ist durch ihre physikalischen und chemischen Eigenschaften bedingt. Den physikalischen Einfluß der neutralen Öle untersuchte Tutin[2]) und stellte fest, daß die hochsiedenden Öle gegen die Eier von *Aphis pomi* und *Cheimatobia brumata* wirksamer sind als die niedrigsiedenden. Zu gleichen Ergebnissen gelangten Staniland, Tutin und Walton, Tomaszewski und Fischer, Kearns, Martin und Wilkins.[3]) Bei Versuchen mit Larven von *Eulecanium corni* stellten Beran und Watzl ebenfalls eine bessere Wirkung der hochsiedenden Öle fest. Die Wirksamkeit der niederen Kohlenwasserstoffe nahm mit steigendem Siedepunkt zu. Auch Götze (in Profft und Goetze l. c.) beobachtete bei Versuchen mit *Calandra granaria* eine Zunahme der insektiziden Wirkung bei steigendem Gehalt an über 260° C siedenden Ölen. Nach den bisher durchgeführten Untersuchungen kann also gesagt werden, daß die ovizide und insektizide Wirksamkeit der Teerölemulsionen weitgehend physikalischer Natur ist, daß also die Abtötung der Insekteneier durch Erstickung infolge Luftabschlusses durch einen mehr oder weniger beständigen Ölfilm erfolgt. Aus der Tatsache, daß Teerölemulsionen auch gegen Aphiden- und Psyllideneier wirksam sind, gegen die Mineralölemulsionen nicht ausreichend wirken, läßt vermuten, daß die ovizide Eigenschaft der Teeröle nicht nur auf physikalischen sondern auch auf chemischen Faktoren beruht. So fanden Austin, Jary und Martin[4]), daß die toxische Wirkung verschiedener Öle auf die Eier von *Psylla mali* auf dem Gehalt an aromatischen Kohlenwasserstoffen beruht. Die sauren Bestandteile der Teerölemulsionen haben keinen entscheidenden Einfluß auf ihre ovizide und insektizide Wirksamkeit. Nach Tutin wird durch hohen Phenolgehalt die Wirksamkeit gegen Eier von *Aphis pomi* und *Cheimatobia brumata* vermindert. Nach Lindblöm und Sjöberg wird durch hohen Phenolgehalt die Wirksamkeit gegen Eier von *Psylla mali* nicht gesteigert. Nach Tomaszewski und Fischer kann jedoch eine an sich geringe ovizide Wirkung infolge Mangels an hochsiedenden

---

[1]) Martin, H. T., The standardisation of petroleum and tar oils and preparations as insecticides. Ann. appl. Biol. **22**, 1935, 334—414.

[2]) Tutin, F., Investigations on tar distillate and other spray liquids. Part. I. Rep. Agric. Hortic. Res. Stat. Bristol 1927, 81—90.

[3]) Staniland, L. N., Tutin, F., and Walton, C. L., Investigations on egg-killing washes at the Long Ashton Research Station. Journ. Pomol. Hortic. Sci. **8**, 1930, 129—152; Tomaszewski, W., und Fischer, W., Versuche mit Obstbaumkarbolineen und Baumspritzmitteln. Nachrichtenbl. f. d. Dtsch. Pflanzenschutzdienst **16**, 1936, 74—76 und 87—89; Kearns, H. G. H., Martin, H., and Wilkins, A., Investigations on egg-killing washes II. The ovicidal properties of hydrocarbon oils on *Aphis pomi de Geer*. Journ. Pomol. Hortic. Sci. **15**, 1937, 56—68.

[4]) Austin, M. D., Jary, S. G., and Martin, H., Studies on the ovicidal action of winter washes, 1931 trials. Journ. So.-East. Agr. Coll. Wye **30**, 1932, 63—86; 1932 trials. Ibid. **32**, 1933, 63—83; 1933 trials. Ibid. **34**, 1934, 114—135.

Ölen durch übermäßig hohen Phenolgehalt (bis fast 25%) ausgeglichen werden. Beran und Watzl stellten eine nur mäßige Wirksamkeit der sauren Bestandteile gegen Larven von *Eulecanium corni* fest. Dagegen fanden sie, daß von den basischen Bestandteilen Chinolin gut wirksam, Pyridin fast unwirksam ist. Nach Lindblöm und Sjöberg erhöhen die basischen Bestandteile die Wirksamkeit gegen Eier von *Psylla mali*. Kearns, Martin und Wilkins prüften verschiedene Kohlenwasserstoffe aus niedrig- und hochsiedenden Teerölen, z. B. Diphenyl, Phenanthren, Dekalin, Tetralin u. a. auf ihre Wirksamkeit gegen Eier von *Aphis pomi*. Keiner der geprüften Stoffe zeigte bemerkenswerte toxische Eigenschaften. Die Art der Emulgierung scheint von geringem Einfluß auf die ovizide Wirksamkeit der Teeröle zu sein; es wurden jedoch deutliche Unterschiede der insektiziden Wirksamkeit festgestellt. Nach Speyer[1]) sind Obstbaumkarbolineen gegen *Anthonomus pomorum* und andere Insekten wesentlich weniger wirksam als Baumspritzmittel. Nach Beran[2]) nimmt die Wirksamkeit von Teerölemulsionen gegen Schildläuse *(Epidiaspis leperei* und *Eulecanium corni)* mit steigender Tröpfchengröße des emulgierten Öles ab.

Auf belaubte Pflanzen wirken Teerölemulsionen selbst in geringen Konzentrationen stark schädigend, so daß sie nur für die Winterspritzung geeignet sind. Schwartz[3]) stellte fest, daß Verdünnungen von Obstbaumkarbolineen, die der Pflanze nicht mehr schaden, auch auf Blutläuse keinerlei Wirkung mehr ausüben. Nach Molz[4]) wird das Blattwerk um so mehr geschädigt, je schwerer das Teeröl ist. Als Dämpfe wirken dagegen die leichten Öle, die Rohbasen und Rohphenole besonders schädlich. Nach Houben und Hilgendorff (1926, l. c.) wurden Apfel-, Birnen- und Pflaumenbäume sowohl durch Phenole (besonders durch m-Kresol) wie durch organische Basen sehr stark, durch Naphthalin und Anthrazen wenig geschädigt. Nach Tutin werden durch Entfernung der Phenole die phytotoxischen Eigenschaften der Emulsionen hochsiedender Öle vermindert. Es wurde mehrfach behauptet, daß Karbolineen auf die Pflanzen stimulierend wirken; Gleisberg[5]) konnte auf Grund hierüber angestellter Untersuchungen diese Behauptungen nicht bestätigen. Durch Karbolineumbehandlung kann der „Sonnenbrand" der Bäume verursacht werden, weil bei Sonnenbestrahlung die dunkle Rinde in sehr starkem Maße Wärmestrahlen absorbiert. Zur Vermeidung dieser Schädigung wurde empfohlen, die Karbolineen zusammen mit Kalkbrühe zu verspritzen. Einen günstigen Einfluß üben die Karbolineen auf die behandelten Bäume durch Vernichtung von Moosen und Flechten aus. Daß Teerölemulsionen

---

[1]) Speyer, W., Obstbaumkarbolineen als Schädlingsbekämpfungsmittel. Ztschr. angew. Ent. **20**, 1934, 565—589; ders., Die Empfindlichkeit von Insekten und Insektenlarven gegen Teerölpräparate. Nachrichtenbl. f. d. Dtsch. Pflanzenschutzdienst **16**, 1936, 89—92.

[2]) Beran, F., Zur Kenntnis der Obstbaumkarbolineumemulsionen. II. Teilchengröße und insektizide Wirkung. Anz. f. Schädlingskunde. **13**, 1937, 1—3.

[3]) Schwartz, M., Mittel gegen schädliche Insekten. Mitt. Kaiserl. Biol. Reichsanst. **8**, 1909, 39—41.

[4]) Molz, E., Untersuchungen über die Wirkung des Karbolineums als Pflanzenschutzmittel. Ztrbl. Bakt. II, **30**, 1911, 181—232.

[5]) Gleisberg, W., Ein Beitrag zur Frage der positiven Reizwirkung von Obstbaumkarbolineum. Zellstimulationsforschgn. **3**, 1928, 139—150; ders., u. Mentzel, F., Die physiologische Wirkung von Obstbaumkarbolineum. Gartenbauwissenschaft **7**, 1933, 711—745.

in den für Pflanzen verträglichen Konzentrationen ausreichend fungizid sind, geht aus Versuchen von Martin und Salmon[1]) (gegen *Sphaerotheca humuli*) und Loewel[2]) *(Fusicladium)* hervor.

Kombination von Teer- und Mineralölen. Die Tatsache, daß Teeröle gegen Aphiden- und Psyllideneier wirksamer als Mineralöle sind, jedoch gegen die Eier von Kapsiden und Geometriden sowie gegen Schildläuse (San José-Laus) nicht die Wirksamkeit der Mineralöle erreichen, gab Anlaß, Teer- und Mineralöle miteinander zu kombinieren (Hough).[3]) Daß diese Kombination leicht Pflanzenschädigungen verursachen kann, geht aus Versuchen von Hartzell, Parrot und Pearce[4]) hervor. Es ist deshalb wichtig, daß geeignete Öle in einem für die Pflanzen ungefährlichen und für die Bekämpfung der verschiedenen Schädlinge ausreichenden Verhältnis kombiniert werden. Normen für derartige Teer-Mineralölzubereitungen hat Martin ausgearbeitet.

Anwendung der Teerölemulsionen. Teerölemulsionen finden in erster Linie als Winterspritzmittel zur Bekämpfung von Aphiden- und Psyllideneiern Anwendung.[5]) Obstbaumkarbolineen aus Schweröl werden in Deutschland zu diesem Zwecke meist in 5%iger, Obstbaumkarbolineen aus Mittelöl und Baumspritzmittel in 8%iger Emulsion benutzt. In England gebraucht man die nur hochsiedende neutrale Teeröle enthaltenden sog. Long Ashton-Lösungen. Wegen der Schwierigkeit der Herstellung genügend haltbarer Emulsionen aus hochsiedenden Ölen sind Zusätze besonderer Art im Gebrauch, die die Bereitung des Long Ashton Twosolutions-Waschmittels ermöglichen. In Frankreich verwendet man ebenfalls Karbolineen vom Anthrazenöltyp, die sich die Verbraucher teilweise selbst herstellen (Paillot).[6]) Teerölemulsionen haben sich zur Vernichtung der Kohlfliegeneier *(Chortophila brassicae* und *Ch. floralis)* bewährt (Tomaszewski, Nitsche und Langenbuch).[7]) Nach Müller und Molz[8]) sind rohe

---

[1]) Martin, H., and Salmon, E. S., The fungicidal properties of certain spray-fluids VIII. The fungicidal properties of mineral, tar and vegetable oils. Journ. Agr. Sci. **21**, 1931, 638 bis 658.

[2]) Loewel, E. L., Der Anwendungsbereich des Karbolineums als Winterbekämpfungsmittel im Obstbau. Gartenbauwissenschaft **7**, 1933, 496—518.

[3]) Hough, W. S., The officiency of tar distillate sprays in controlling. San-José scale in 1932. Journ. econ. Entom. **26**, 1933, 470—473.

[4]) Hartzell, F. Z., and Parrott, P. J., Tar distillate emulsions for the control of the rosy aphid and other fruit insects. N. Y. State Agr. Expt. Stat. Bull. **636**, 1933, 29; Hartzell, F. Z., and Pearce, G. W., Tentative standard concentration of tar distillates for certain insects. Journ. econ. Entom. **27**, 1934, 453—459.

[5]) Loewel, E. L., l. c.; Langer, W., Die Grenzen der physiologischen Wirksamkeit von Obstbaumkarbolineum insbesondere in der Pflaumenkultur. Gartenbauwissenschaft **7**, 1933, 590—618; Hurt, R. H., Tar oil distillates as dormant spray materials for fruit trees. Virgin. Agr. Expr. Stat. Bull. **293**, 1933, 15.

[6]) Paillot, A., Traitment d'hiver des arbres fruitiers par les émulsions d'huile minérale en bouillie cuprique. Compt. rend. Acad. Agr. France **16**, 1930, 181—183.

[7]) Tomaszewski, W., Nitsche, G., u. Langenbuch, E., Die Bekämpfung der Kohlfliegen *Chortophila brassicae Bché.* und *Ch. floralis Fall.* Arb. physiol. angew. Ent. Berlin-Dahlem **1**, 1934, 229—242 u. 280—290.

[8]) Müller, H. C., u. Molz, E., Versuche mit Saatschutzmitteln. Landw. Jahrb. **52**, 1919, 67—130.

phenol- und basenfreie Steinkohlenteeröle als fraßabschreckende Mittel brauchbar; schwere Teeröle und phenolhaltige Teeröle schädigen die Keimung des Korns. Teeröle sollen ferner zur Aktivierung der Nematoden im Boden zu verwenden sein (Rademacher, Reinmuth).[1])

5. Organische Basen und Alkaloide

Zahlreiche aliphatisch und aromatisch substituierte Aminbasen, Pyrrol-, Pyridin-, Chinolin- und Nikotinderivate wurden von Tattersfield und Gimingham[2]) sowie Richardson und Shepard[3]) in ihrer Giftwirkung meistens gegen Aphiden geprüft. Nach den Grundsätzen der pharmakologischen Prüfung chemischer Präparate, nämlich durch systematische Variation der Substituenten in den Verbindungen wurde versucht, die Zusammenhänge zwischen chemischer Konstitution und insektizider Wirkung aufzudecken. Als Hauptergebnisse sind zu nennen, daß die Giftigkeit des an sich schwach wirksamen Pyridins zunimmt 1. durch Hydrierung, 2. durch Einführung bestimmter Seitenketten in bestimmter Stellung und 3. durch Kondensation mit Benzolringsystemen. In der Naphthalinreihe sind die Basen der α-Reihe wirksamer als die isomeren β-Verbindungen. Bezüglich aller Einzelheiten wird auf die Originale verwiesen.

Der wichtigste Vertreter der Gruppe ist das Nikotin, das eine hervorragende Rolle im Pflanzenschutz spielt. Von gewisser Bedeutung sind daneben noch Anabasin und Strychnin. Aus *Delphinium consolida* und *Delphinium staphisagria* gewonnene Öle und Alkaloide wurden als Berührungs- und teilweise als Magengifte gegen Insekten von Davidson[4]) vorgeschlagen.

Anilin, $C_6H_5 \cdot NH_2$, schwach, aber charakteristisch riechende Flüssigkeit vom Sdp. 184° ist als Insektizid im Vorratsschutz versucht worden. Das Einatmen der für Menschen recht giftigen Dämpfe ist zu vermeiden.

p-Phenylendiamin, $C_6H_4 \cdot (NH_2)_2$, in reinem Zustand farblose, an der Luft rasch dunkel werdende, auf der Haut übrigens zuweilen schwere Ekzeme hervorrufende Kristalle, Smp. 147°. 0,3 % sind in Ködern gegen Drahtwürmer wirksam.[5])

---

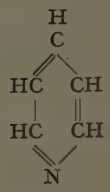
[1]) Rademacher, B., Reizphysiologische Beobachtungen an dem Rübennematoden *Heterodera schachtii Schmidt*. Wiss. Arch. Landw., A. Pflanzenb. **3**, 1930, 750—787; Reinmuth, E., Der Kartoffelnematode. Ztschr. Pflanzenkrankh. u. Pflanzenschutz **39**, 1929, 241—275.

[2]) Tattersfield, F., and Gimingham, C. T., Studies on contact insecticides. Part. V. The toxicity of the amines and N-heterocyclic compounds to aphis rumicis L. Ann. Appl. Biol. **14**, 1927, 217—239; Tattersfield, F., The relationship between the chemical constitution of organic compounds and their toxicity to insects. Journ. agr. Science **17**, 1927, 181—208.

[3]) Richardson, C. H., and Shepard, H. H., The insecticidal action of some derivatives of pyridine and pyrrolidine and of some aliphatic amines. Journ. Agr. Res. **40**, 1930, 1007—1015.

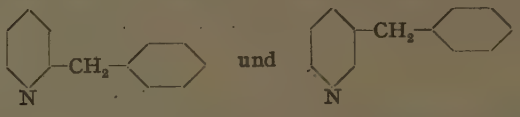
[4]) Davidson, W. M., Insecticidal tests with oils and alkaloids for larkspur *(Delphinum consolida)* and stavesacre *(Delphinum staphisagria)*. Journ. econ. Entom. **22**, 1929, 226—234.

[5]) Lehmann, R. S., Field experiments with various poison baits against wireworms, *Limonius (Pheletes) canus Lec.* Journ. econ. Entom. **26**, 1933, 243—252.



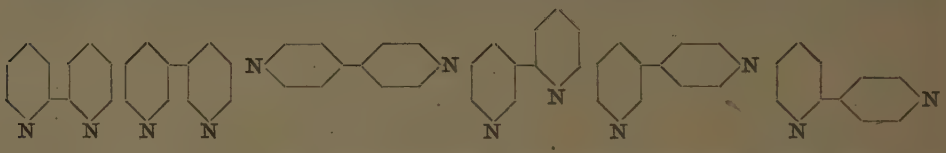
Pyridin, farblose, intensiv und charakteristisch riechende, mit Wasser in jedem Verhältnis mischbare Flüssigkeit vom Sdp. 115°. Pyridin findet sich mitunter als Beistoff besonders in Nikotinpräparaten. Seine insektizide Wirkung ist gering, z. B. gegen *Tribolium confusum* nach Richardson[1]) 33mal schwächer als die des Nikotins. Müller[2]) will Obstbäume durch Pyridininjektion von Aphiden befreit haben. Gleiches soll man nach Davidson und Henson[3]) vermittels Pyridinzufuhr durch die Baumwurzeln erreichen können. Pyridin hat aber weder für die innere Therapie der Bäume noch für andere Verfahren im Pflanzenschutz irgendwelche Bedeutung gewonnen. Unter seinen Derivaten sind jedoch außer Nikotin und Anabasin noch Dipyridyl und Benzylpyridin als vortreffliche Insektizide erkannt worden.

Benzylpyridin (vermutlich α- und β-), ein wasserunlösliches Öl, nähert sich nach Ver-



suchen von Tattersfield und Gimingham[4]) in seiner Giftigkeit gegen Insekten von allen Pyridinderivaten dem Nikotin am meisten. In den brauchbaren Konzentrationen wurden Schädigungen der Blätter noch nicht beobachtet.

Dipyridyl. Rohes Dipyridylöl, welches wohl alle sechs möglichen Isomeren enthielt (α,α-β,β-γ,γ-α,β-α,γ-β,γ-) in der Hauptsache aber α,α-β,β-γ,γ- und β,γ- benutzten



Richardson und Shepard[5]) wegen gewisser Ähnlichkeiten mancher dieser Basen mit Nikotin zu Versuchen an Insekten. Das Öl war sehr giftig für Aphiden, wenn auch nicht in dem Maße wie Nikotin. Gegen Larven gewisser Käfer und Schmetterlinge angewandt, übertraf es sogar Nikotin an Wirkung. Von den einzelnen Dipyridylen wurden bisher α,α-β,β-γ und α,β-Dipyridyl untersucht. Die im rohen Öl wirksamste Verbindung konnte aber noch nicht ausfindig gemacht werden. Bei Versuchen von Newcomer und Yothers[6]) ergaben Dipyridylsulfat und Benzylpyridin als Ersatz für Nikotin jedoch unzureichende Ergebnisse.

---

[1]) Richardson, C. H. and Haas, L. E., (Die relative Giftigkeit von Pyridin und Nikotin in Gasform gegenüber *Tribolium confusum Duval.*) Jowa State Coll. Journ. Science **6**, 1932, 287—298.

[2]) Müller, A., Die innere Therapie der Pflanzen. Monogr. angew. Ent. **8**, 1926, 1—206.

[3]) Davidson, J., u. Henson, H., The internal condition of the host plant in relation to insect attack with special reference to the influence of pyridine. Ann. Appl. Biol. **16**, 1929, 458—471.

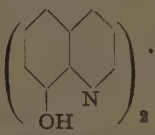
[4]) Tattersfield, F., and Gimingham, C. T., Studies on contact insecticides. 5. The toxicity of the amines and N-heterocyclic compounds to *Aphis rumicis L.* Ann. Appl. Biol. **14**, 1927, 217— 39.

[5]) Richardson, C. H., and Shepard, H. H., The insecticidal action of some derivates of pyridine and pyrrolidine and of some aliphatic amines. Journ. Agr. Res. **40**, 1930, 1007—1015.

[6]) Newcomer, E. J., and Yothers, M. A., Experiments with insecticides for codling moth control. U. S. Dept. Agr. Tech. Bull. **281**, 1932, 29.

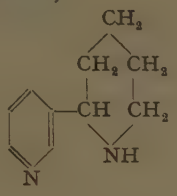
Hydrierte und alkylierte Pyridine, Chinoline und Akridine sind gleichfalls als Nikotinersatzstoffe vorgeschlagen worden, ohne jedoch bisher Nikotin verdrängt zu haben.[1])

Methylol-karbazol wurde als wirksames, giftfreies Saatguttrockenbeizmittel empfohlen.[2])

Chinosol, 8-Oxychinolinsulfat,  gelbes Pulver, in wässeriger Lösung sauer reagierend, ist als Saatgutbeizmittel brauchbar gefunden worden, ohne jedoch große Bedeutung erlangt zu haben. Die Hemmungswertzahlen für pilzliche Schädlinge stellte Wollenweber[3]) fest. Meyer[4]) fand es in Konzentrationen 1 : 6000 gegen Pilzkrankheiten der Rebe wirksam.

Eine bescheidene Rolle in der Nagetierbekämpfung spielen die Purinbasen Theobromin (Dimethylxanthin), $C_7H_8O_2N_4$, farblose, bitter schmeckende Kristalle und Trimethylxanthin, $C_8H_{10}O_2N_4$, von dem isomeren Coffein durch Löslichkeitsverhältnisse unterschieden, als Bestandteile von Ködern.

Anabasin, α-Piperidyl-β'-pyridin,



kommt neben anderen Alkaloiden (unter anderen wahrscheinlich Lupinin, $C_{10}H_{19}ON$, Smp. 68—69°) in der in Mittelasien weit verbreiteten *Chenopodiacee Anabasis aphylla L.* vor. Farbloses, stark alkalisches, in Wasser leicht lösliches, mit Wasserdampf ziemlich schwer flüchtiges Öl von charakteristischem Geruch Sdp. $_{760}$: 276°, Sdp. $_{2}$: 104—105°, $[\alpha]_D = -82{,}20°$. $d_{20}^{20} = 1{,}0455$. Anabasin-Hydrochlorid $[\alpha]_D = +9{,}2°$. Anabasin ist isomer mit Nikotin und wird gelegentlich auch Neonikotin genannt.[5]) Technisches Anabasinsulfat kann kleine wechselnde Mengen (ca. 2%) Nikotin enthalten. Dies erklärt sich durch abwechselnde Verwendung derselben Apparatur für die Destillation beider Basen. Die Anabasispflanze enthält kein Nikotin. Weitere chemische Einzelheiten finden sich in den Arbeiten von Orechoff und Menschikoff.[6])

Anabasin wird wegen seiner guten insektiziden Wirkung neuerdings in steigendem Maße zur Schädlingsbekämpfung verwandt.

---

[1]) Vgl. z. B. D. R. P. 580032, 1933.

[2]) Meyer-Mainz, D. R. P. 553857, 1932.

[3]) Wollenweber, H. W., Chinosol gegen schädliche Pilze. Angew. Bot. **11**, 1929, 116 bis 120.

[4]) Meyer, A., (Über die Anwendung von Farbstoffen und verschiedenen organischen Substanzen im Kampf gegen Pilzkrankheiten, besonders gegen Rebenmehltau.) Rev. Viticulture **77**, 1932, 117—120.

[5]) Vgl. Smith, C. R., Neonicotine and isomeric pyridylpiperidines. Journ. Am. chem. Soc. **53**, 1931, 277—283.

[6]) Orechoff, A., u. Menschikoff, G., Über die Alkaloide von *Anabasis aphylla*. Ber. d. Dtsch. Chem. Ges. **64**, 1931, 266; **65**, 1932, 232 u. 234 u. 726 u. 1126; **66**, 1933, 466; vgl. Ber. **67**, 1934, 1344 u. 1606.

Es ähnelt in seiner Wirkung dem Nikotin[1]) und soll gegen bestimmte Insekten bei gleicher Konzentration sogar noch wirksamer als dieses sein.[2]) Im allgemeinen wird es aber wohl für weniger giftig als Nikotin gehalten.[3])

Methylanabasin in Mischung mit Tannin ist der Tobacco By-Products a. Chem. Corp.[4]) als Insektizid patentiert. Über die Wirkung des Methylanabasins vgl. Campbell, Sullivan und Smith.[5])

Veratrin ist ein Gemisch verschiedener Alkaloide besonders aus den Samen *Sabadilla officinalis*. Man unterscheidet kristallisiertes Veratrin oder Cevadin, $C_{32}H_{49}O_9N$, Smp. 205°, $[\alpha]_D^{17} = +12{,}5°$ in Alkohol und amorphes Veratrin oder Veratridin; das offizinelle Veratrin Merck ist ein Gemisch beider. Ähnliche Alkaloidgemische meist geringerer Wirksamkeit enthalten andere Veratrumarten, z. B. *V. album, viride* und *lobelianum*. Technisches Veratrin ist eine weiße amorphe Masse mit unscharfem Smp. zwischen 140 und 155°. Es wird mit 4—5% Ausbeute aus Sabadillsamen gewonnen. Das Alkaloid sowie das Samenpulver reizen Schleimhäute und Augen außerordentlich stark. Veratrin und Sabadillsamenzubereitungen dienen als Grundstoffe für Insektizide. Es ist ein Berührungs- und Atemgift und wirkt lähmend auf das Zentralnervensystem.

Strychninnitrat, $C_{21}H_{22}O_2N_2 \cdot HNO_3$. Mol.-Gew. 397 (84,14% Strychnin, 15,86% HNO_3). Farblose, bitter schmeckende Kristallnädelchen. In 90 Teilen kaltem, in 3 Teilen siedendem Wasser, in 70 Teilen Alkohol (91%) löslich, in Chloroform und Äther fast unlöslich. Nach Portnow[6]) geht Strychnin auch aus saurer Lösung in Äther und Chloroform über, wenn die Lösung nicht mindestens 2,5% Weinsäure enthält. Äther und Chloroform sollen auch frei von Alkohol sein.

Ferrozyanstrychnin ist $C_{21}H_{22}O_2N_2 \cdot H_4Fe(CN)_6$.

Für Menschen und Tiere ist Strychnin außerordentlich giftig. Man benutzt es in Form eines 0,5% Strychninnitrat enthaltenden Giftgetreides gegen Feld-, Brand- und Waldmäuse. Zur Herstellung des Giftgetreides dient meistens Weizen und geschälter Hafer. Man läßt das Getreide zunächst 12 Stunden in Wasser vorquellen, trocknet es wieder bis zum ursprünglichen Wassergehalt und tränkt das aufgelockerte Getreide mit 0,5—0,8 Teilen einer 1,25%igen, mit wenig Fuchsin gefärbten wässerigen Strychninnitratlösung, entsprechend 0,5—1% Gift-

---

[1]) Ssargin, K. D., Zur Pharmakologie des Anabasins. Chem. pharmaz. Ind. 1933, 135—138 (russ.); Chem. Ztrbl. 1934, I, 3364.

[2]) Rep. Connect. agric. Exp. Stat. **56**, 433; Richardson, C. H., Craig, L. C., and Hansberry, T. R., Toxic action of nicotines, nornicotines and anabasine upon *aphis rumicis L.* Journ. econ. Entom. **29**, 1936, 850—855.

[3]) Campbell, F. L., Sullivan, W. N., u. Smith, C. R., (Die relative Giftigkeit von Nikotin Anabasin, Metylanabasin und Lupinin gegenüber Moskitolarven. Journ. econ. Entom **26**, 1933, 500—508); Chem. Ztrbl. 1933, II, 113; Craig, L. C., and Richardson, C. H., Insecticidal action in the nitrogen heterocyclic compounds. Jowa State Coll. Journ. Sci. **7**, 1933, 477—485; Gersdorff, W. A., A comparison of the toxicity of nicotine and anabasins. Journ. Am. Chem. Soc. **55**, 1933, 2941—2945.

[4]) A. P. 1925, 225; Chem. Ztrbl. 1933, II, 3333.

[5]) Campbell, F. L., Sullivan, W. N., u. Smith, C. R., Die relative Giftigkeit von Nikotin, Anabasin, Methylanabasin und Lupinin gegenüber Moskitolarven. Journ. econ. Entom. **26**, 1933, 500—508; Chem. Ztrbl. 1933, II, 113.

[6]) Portnow, Pharm. Zentralhalle **70**, 1922, 661.

getreide. Gegen Maulwürfe kann man Regenwürmer benutzen, die mit 2%igen Lösungen begossen sind.

Das Strychninnitrat soll möglichst frei von Brucin sein, da das Salz dieser, als steter Begleiter des Strychnins in den verschiedenen Strychnospflanzen vorkommenden Base $C_{23}H_{26}O_4N_2 \cdot 4H_2O$ infolge seines außerordentlich bitteren Geschmackes besonders fraßabschreckend wirkt.

Strychningetreide des Handels darf nach einer polizeilichen Verordnung[1]) nicht mehr als 0,5% Strychninnitrat enthalten und muß rot gefärbt sein. Burkhardt[2]) empfiehlt auf Grund von Versuchen an Mäusen, auf 0,8% Strychninnitratgehalt heraufzugehen. Anstatt Strychninnitrat ist ferner das auch bei Brucingehalt weniger fraßabschreckende, in Wasser leicht lösliche Strychninphosphat vorgeschlagen worden.

Nikotin und Nikotinverbindungen

1. Bedeutung der nikotinhaltigen Pflanzenschutzmittel

Die Brauchbarkeit von Tabakstaub und aus Tabakresten hergestellten Brühen zur Schädlingsbekämpfung ist seit langem bekannt. Nach Metcalf[3]) liegen Literaturangaben vor über Anwendung von Tabakbrühen gegen Blattläuse im Jahre 1763 und für Tabakstaub gegen Blattläuse im Jahre 1787. Tabaklauge unter Zusatz von Seife, Schwefelblüte und Ätzkalk wurde im Jahre 1842 angewandt. Der erste käufliche Nikotinextrakt kam als „Gold-Leaf" 1885 in USA. in den Handel. Im Jahre 1917 wurde in Kalifornien zum ersten Male ein Nikotinstäubemittel in der Praxis angewandt.

Nikotin ist eines unserer besten und wichtigsten Schädlingsbekämpfungsmittel. Es wird im Deutschen Reich besonders im Weinbau (ca. 100000 kg Rohnikotin[4]) jährlich) neben Arsen zur Heu- und Sauerwurmbekämpfung angewandt und ist zur Zeit noch der stärkste Konkurrent für die Arsenpräparate. Wollte man letztere allerdings auf der halben deutschen Weinbaufläche (35000 ha statt 80000 ha) durch Nikotin ersetzen, so benötigte man bei 7—8maliger Anwendung über 700000 kg Rohnikotin. Nach Roark[5]) verbrauchte USA. im Jahre 1934 an 40% Nikotinsulfat 2000000 pds. (= ca. 900000 kg).

2. Chemisches über Nikotin und die wichtigsten Nikotinverbindungen

Nikotin, nach Nicot (geb. 1530) genannt, seit 1828 als Bestandteil des Tabaks bekannt, ist β-Pyridyl-α-methylpyrrolidin (nach Pictet), eine farblose, an der Luft unter Sauerstoffaufnahme sich gelbbraun bis tiefbraun färbende Flüssigkeit vom Sdp. 242° (im Wasserstoffstrom), spez. Gew. 1,011 (20°), dem optischen Drehungsvermögen $[\alpha]_D = -181°$ in Xylol, $-177°$ in Toluol und

[1]) Reichsanzeiger 1906, 51.

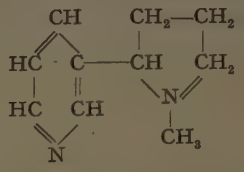
[2]) Burkhardt, F., Zur Frage der Feldmäusebekämpfung mittels Strychnin. Ztschr. f. Schädlingsbekämpfung **1**, 1923, 13—16, 63—68.

[3]) Metcalf, C. L., Progress in spraying and dusting methods during the past seventy-five years. Transact. Illin. Hortic. Soc. 1930, 287—307; Martin, H., s. S. 382.

[4]) Umschau **37**, 1935, 46.

[5]) Roark, R. C., Insecticides and fungicides. Industr. and Engin. Chemistry **27**, 1935, 530—532.

— 174° in Benzol. In wässeriger und alkoholischer Lösung ist sein Drehungsvermögen stark vermindert. Seine Salze sind rechtsdrehend. Nikotin ist in Wasser, Alkohol, Äther, Petroläther und fetten Ölen leicht löslich. Sauerstoffsäuren gegenüber ist es einbasisch, Wasserstoffsäuren gegenüber zweibasisch. Demnach ist neutrales Nikotinsulfat $(C_{10}H_{14}N_2)_2 \cdot H_2SO_4$, Nikotinhydrochlorid $C_{10}H_{14}N_2(HCl)_2$. Alkalihydrate scheiden Nikotin aus seinen wässerigen Lösungen aus.



Nikotinsulfat stellt eine konzentrierte Lösung des unkristallisierbaren, in Wasser und Alkohol leicht löslichen, nicht flüchtigen Salzes $(C_{10}H_{14}N_2) \cdot H_2SO_4$ vor. Die übliche Konzentrationsangabe von 40% bezieht sich auf Nikotin, nicht auf Nikotinsulfat. Der zuerst in USA. unter der Bezeichnung „Black Leaf 40" erfolgten Einführung des Nikotinsulfates lag der Gedanke zugrunde, Verlusten und Gesundheitsschädigungen, die während des Lagerns des leicht flüchtigen freien Nikotins eintreten können, vorzubeugen. Nikotinsulfat dient sowohl zur Bereitung von Spritzlösungen als auch zur Herstellung von Nikotinstäubemitteln. Aus Nikotinsulfat 40% bereitet man sich in USA. auch Nikotinoleat durch Vermischung des ersten mit Ölsäure (10 : 7). An Stelle der Ölsäure wurden auch Laurin- oder Caprylsäure vorgeschlagen.[1])

Tabakextrakt ist eine syrupöse, schwarzbraune Masse, die das Nikotin als apfelsaures, zitronensaures oder auch schwefelsaures Salz enthält; ein geringer Gehalt des Extraktes an freiem Nikotin ist auf nachträgliche Zugabe von Rohnikotin zwecks Erreichung einer bestimmten Konzentration zurückzuführen. Tabakextrakt enthält außer Nikotin zahlreiche andere Verbindungen, darunter Glukoside, Eiweißstoffe, Ammoniak, Zucker, Stärke, Pektinstoffe, verschiedene Salze organischer Säuren, Mineralstoffe, besonders Kalisalze. Die Konzentration des Extraktes liegt gewöhnlich zwischen 8—10%. Der erstrebte Ersatz der üblichen Konzentrationsangabe „8—10%" durch eine genauere Bezeichnungsweise hat sich infolge des im Handel tief eingewurzelten Ausdrucks bisher nicht erreichen lassen.

2. Vorkommen und Gewinnung des Nikotins

In den Tabakpflanzen findet sich das Nikotin vorwiegend als apfelsaures und zitronensaures Salz. Der Nikotingehalt der Tabakpflanzen wechselt beträchtlich je nach den Sorten und ihren Wachstumsbedingungen. Unter den Nikotianaarten ist *N. rustica* besonders nikotinreich, weniger enthalten *N. tabacum*, *N. glutinosa* und *N. macrophylla*. *Nicotiana affinis* weist nur einen Nikotingehalt von 0,03—0,05% auf. Peters[2]) stellte in lufttrockenem Material Unterschiede von 1,9—8,3% fest. Koenig[3]) konnte durch Züchtung nikotinreicher, -armer und -freier Sorten *Nicotiana rustica*-Pflanzen mit 12% Nikotin im grünen Zustand ernalten.

[1]) de Gendre, C., E. P. 381290; Chem. Ztrbl. 1933, I, 663.

[2]) Peters, L., Über die Herstellung von nikotinhaltigen Spritzflüssigkeiten und den Anbau von Tabak für solche Zwecke. Nachrichtenbl. f. d. Dtsch. Pflanzenschutzdienst **1**, 1921, 27.

[3]) Koenig, P., Natürlich nikotinfreie und natürlich nikotinarme Tabake. D. Nahrungsmittelrundschau 1931, 97—98; Chem. Ztrbl. 1931, II, 786; Honcamp, F., Handbuch der Pflanzenernährung und Düngerlehre 1931, II, 785.

Neben Nikotin enthält Tabak in geringen Mengen die Alkaloide Nikotein, Nikotinin, Nikotellin, Isonikotein, Nikotoin und einfachere Basen.[1]) Über die Tabakbestandteile Tabacin und Tabacol siehe Barbieri.[2])

Zur Gewinnung des Nikotins aus Tabak im Großen wird das grob zerschnittene Pflanzengut mehrere Stunden mit kaltem Wasser behandelt und die Lauge nach Erhitzen und Trennung vom Kraut eingedampft (Tabakextrakt). Bei Verarbeitung des Extraktes auf Rohnikotin versetzt man den Extrakt mit gelöschtem Kalk und treibt das Nikotin mit Wasserdampf aus. Das Destillat wird mit Säure (z. B. Oxalsäure) angesäuert, eingedampft, mit konzentrierter Lauge versetzt und das sich dabei abscheidende Nikotin abgehoben (Rohnikotin). Reines Nikotin erhält man durch Destillation des rohen Nikotins im Wasserstoffstrom oder im Vakuum. Das Ausziehen des Nikotins aus Pflanzen kann auch mit Schwefelsäure oder salzsaurem Wasser erfolgen. Hofmann[3]) beschreibt folgendes Verfahren zur Gewinnung von Nikotin: Tabakabfälle werden mit 10% K_2CO_3 bis 1 : 1 getränkt und mit strömendem Wasserdampf behandelt. Die Dämpfe durchstreichen eine Adsorptionsmasse, die nach Sättigung mit Äther, Petroläther oder Azeton ausgezogen wird. Nach Verjagen des Lösungsmittels werden 50—60%ige, nur gering verunreinigte Nikotinlösungen erhalten. Die Adsorptionsmasse erhält man durch Verkohlen der nikotinfreien Tabakmasse bis 700° unter Luftabschluß, Waschen mit Wasser, Austrocknen mit konz. HCl und nochmaligem Waschen mit Wasser. Sie enthält 80% C und 20% SiO_2. Die Herstellungsverfahren sind mehr oder weniger verschieden und werden von den Firmen geheim gehalten. Die Selbstherstellung der Nikotinbrühe durch die Verbraucher aus zerkleinerten, getrockneten Blättern ist umständlich und unsicher und wird nur noch vereinzelt geübt. Die getrockneten Tabakblätter werden dabei dreimal hintereinander je 24 Stunden lang mit der sechsfachen Menge Wasser ausgezogen und die Auszüge zusammengezogen.

Nikotin kommt als Reinnikotin, Rohnikotin (95—98%ig), Nikotinsulfat 40%, Nikotinoleat 35%, Tabakextrakt 8—10% in den Handel.

3. Allgemeines über die Anwendung von Nikotinmitteln

Nikotin und seine Verbindungen (Nikotinsulfat, Nikotinoleat) werden als 0,1—0,2% Nikotin enthaltende Spritzmittel[4]) zur Bekämpfung von saugenden, seltener beißenden Insekten, Spinnmilben, Thrips usw. angewandt; schwächere 0,025—0,05% Nikotin enthaltende Spritzbrühen kommen für Baumschulen und große Kulturflächen in Frage. Den Nikotin- und Nikotinsulfat- und -oleat-

---

[1]) Pictet, A., u. Rotschy, A., Über neue Alkaloide des Tabaks. Ber. d. Dtsch. Chem. Ges. **34**, 1901, 696—699; Noga, E., Über die Alkaloide im Tabakextrakt. Fachl. Mitt. d. öster. Tabakregie 1914; Winterstein, E., u. Trier, G., Die Alkaloide 1931, S. 338.

[2]) Barbieri, N. A., Insektizide Wirkung des Tabakols. Atti R. Acad. naz. Lincei **17**, 1933, 402; Chem. Ztrbl. 1933, II, 113.

[3]) Hofmann, R., Ein neues Verfahren zur Herstellung von Nikotin aus Tabakabfällen. Chem. Ztg. **58**, 1934, 700.

[4]) Von der sehr umfangreichen Literatur über Nikotinspritz- und -stäubemittel sei neben den zusammenfassenden Arbeiten (S. 382, Fußnote 8) nur auf folgende verwiesen: Huckett, H. C., The spray value of nicotine supplements for aphids. New York State Agric. Exp. Techn. Bull. 210; Parrott, O. J., and Glasgow, H., The efficiency of various spray and dust mixtures in controlling the rosy aphids. Journ. econ. Entom. **18**, 1925, 214—218; Smith, R.E., The preparation of nicotine dust as an insecticide. Agric. Exper. Stat. Calif. Bull. **336**, 1921; Streeter, L. A., Lead arsenate lime-sulfur and tobacco dust as a triple spray mixture. Journ. econ. Entom. **17**, 1924, 656—658; Campbell, R. E., Notes on nicotine dust progress. Journ. econ. Entom. **16**, 1923, 497—505; Ripper, W., Die Blattlausbekämpfung mit einem selbsthergestellten Nikotinstäubemittel. Die Landeskultur, Wien, **2**, 1935, 63—65; Rudolfs, W., Nicotine delivery from dust carriers. Journ. econ. Entom. **15**, 1922, 421—424; Headlee, Th. J., and Rudolfs, W., Some principles which underlie the making and use of nicotine dust. New Jersey Agric. Exper. Stat. Bull. **381**, 1923.

lösungen werden zur Steigerung der Wirksamkeit oft Hilfsstoffe (meist Seife, gelegentlich auch Spiritus, Kresole und Karbolsäure, Pyridin, Ölemulsionen, Schwefelkohlenstoff usw.) und zur gleichzeitigen Bekämpfung von Pilzkrankheiten Kupferkalk und Schwefelkalkbrühe zugesetzt. Als Stäubemittel[1]) wird Tabakstaub mit Streckmitteln angewandt oder Nikotin oder Nikotinlösungen werden einem Trägerstoff zugesetzt.

Sowohl bei den den Streckmitteln zuzusetzenden Hilfsstoffen[1]) als auch bei den Streck- und Trägerstoffen[1]) der Nikotinstäubemittel lassen sich für die Giftwirkung des Nikotins indifferente Hilfsstoffe (Wasser, Talkum, Kaolin, Kieselgur usw.), die Nikotinwirkung (Nikotinfreimachung) beschleunigende Hilfsstoffe („Aktivatoren": Seife, Kalk, Magnesiumkarbonat usw.) und die Nikotinfreimachung hemmende und damit die Wirkungsdauer verlängernde Hilfsstoffe („Stabilisatoren": kolloidale absorbierende Stoffe, Mineral- und Pflanzenöle, Fischölseifen, Holzteeröl, Ligninpech, sulfonierte Fettsäurederivate, Phenolaldehyd-Kondensationsprodukte usw.) unterscheiden. Um Nikotinmittel als Arsenersatzpräparate gegen beißende Insekten anwenden zu können, sind in den letzten Jahren neben Nikotinsulfat und Nikotinoleat weitere zum Teil neuartige Nikotinverbindungen (Nikotinchlorid[1]), -sulfit[1]), -tannat[2]), -bentonit[4]), -huminat[3]), -laktat[5]), -azetat[5]), -formiat[5]), -naphthenat[1]), Neonikotin[6]) usw.) versuchsweise angewandt worden, die eine längere Wirkungsdauer besitzen und damit eine bessere Verwendungsmöglichkeit als Fraßgift ermöglichen sollen.

Tabakreste, nikotinhaltige Pulver und Flüssigkeiten oder besondere, selbsthergestellte oder als Fertigpräparate im Handel befindliche, leicht brennbare Nikotinpräparate (nikotingetränkte Tabletten oder Papier in verschiedenster Form) werden als Räucher- oder Vergasungsmittel[7]) zur Schädlingsbekämpfung in Gewächshäusern, Frühbeetkästen, Champignonkellern usw. ver-

---

[1]) Savchenko, E. N., und Mokrzhizkaya, E. N., Die insektiziden Eigenschaften des Nikotinsulfits im Vergleich mit einigen anderen Nikotinpräparaten (Russisch mit deutschem Resumé). Nach Rev. appl. Ent. **24**, A, 1936, 50.

[2]) Raucourt, M., Nouveaux antiparasitaires. Chemie et Industrie **35**, 1936, 1263—1275; Dufrenoy, J., Notes sur le traitement des arbres fruitiers aux Etats-Unis. Rev. Zool. agric. et appl. **5**, 1933, 77—89.

[3]) Markwood, L. N., Nicotine Peat, a new insoluble insecticide. Ind. and Engin. Chemistry **28**, 1936, 561—563; ders., A new water-soluble nicotine insecticide: Nicotine humate. Ind. and Engin. Chemistry **28**, 1936, 648—649; ders., Semicommercial Manufacture of Nicotine Peat. Journ. econ. Entom. **30**, 1937, 648—651.

[4]) Harmann, S. W., Reed, A. H., and Mack, G. L., The insecticidal efficiency of various nicotine compounds for control of the codling moth 1934. Journ. econ. Entom. **28**, 1935, 109—112; Chapman, P. I., and Dean, R. W., Further studies of larvicides to control fruit tree leaf roller. With special reference to lead arsenate and supplements. Journ. econ. Entom. **29**, 1936, 561—570; Moore, W., Persistance of toxicity of nicotine bentonite on apples. Ebenda **29**, 1936, 590—594; Driggers, B. F., Codling moth experiments in New Jersey in 1935. Ebenda **29**, 1936, 369—378.

[5]) Ungar. Patent: G 7995/35 vom 6. 8. 1935.

[6]) Smith, C. R., Richardson, C. H., and Shepard, H. H., Neonicotine and certain other derivates of the Dipyridyls as insecticides. Journ. econ. Entom. **23**, 1930, 863—867.

[7]) Trappmann, W., Schädlingsbekämpfung. Leipzig 1927; ders., Schädlingsbekämpfung im Gewächshaus. Flugblatt Nr. 104/108 der Biol. Reichsanst. II. Aufl. 1933; Ohlmer, W., Das Räuchern. Die Gartenwelt **21**, 1917, 39; Anderson, O. G., and Roth, F. C., Insecticides

wandt. Beim langsamen Verschwelen der brennenden festen nikotinhaltigen Mittel wird, oft neben anderen, leicht pflanzenschädigenden Verbrennungsprodukten, Nikotin frei, während die Nikotin, Nikotinsulfat, -salizylat, -tartrat, -oxalat usw. enthaltenden Flüssigkeiten entweder über offener Flamme in Schalen oder in besonderen Verdampfungsgeräten verdunsten. Es ist verschiedentlich auch versucht worden, durch Abbrennen von Tabakabfällen oder mit Hilfe von Schweltöpfen oder sonstigen Nikotinvergasungsgeräten Nikotindämpfe im Freiland zur Abschreckung eierlegender Weibchen von Schädlingen oder zur Schädlingsvernichtung anzuwenden.[1]) Soweit diese Versuche unter Zelten angewandt wurden, sollen sie gute Ergebnisse gehabt haben; frei entwickelte Nikotindämpfe unterliegen zu sehr den Windeinflüssen, als daß ausreichende Konzentrationen erreicht und gehalten werden könnten. Auf die Versuche, Nikotindämpfe zur Vorratsschädlingsbekämpfung in Speichern[2]) zu verwenden, sei nur hingewiesen.

5. Chemisch-Physiologisches zur Anwendung und Wirkung des Nikotins

Synthetisches[3]), rechtsdrehendes Nikotin und α-Nikotin sind weniger giftig als das natürliche l-Nikotin.[4]) Das isomere, synthetisch zu gewinnende α-Nikotin (Nornikotin[5])) erreicht ebenfalls nicht die Wirkung des Nikotins. Synthese und physiologische Wirkung der Nikotyrine beschrieb Wibaut.[6]) Die durch Oxydation aus Nikotin entstehenden Produkte zeigen keine pharmakologische Wirkung mehr.[7])

---

and fungicides. New York 1923; Bourcart, E., Insecticides, fungicides and weedkillers. London 1913; Herrick, G. W., and Griswold, G. H., The Fumigation of greenhouse to detroy insect pests. Corn. Univ. Agr. Exp. Stat. Bull. **474**, 1929; v. d. Brock, M., u. Schenk, P. J., Ziekten en beschadigingen der tuintouwgewassen. 4. Aufl. 1925, II. Bd., S. 242; Matzner, E., Neuzeitliche Schädlingsbekämpfung in Gewächshäusern. Die Gartenwelt **33**, 1929, 29.

[1]) Smith, R. H., and Persing, C. O., Further report on nicotine vapor in codling moth control. Journ. econ. Entom. **28**, 1935, 971—975; Smith, R. H., Meyer, H. U., and Persing, C. O., The nicotine vaporizer a devise for utilizing nicotine in the control of insect pests. Science N. Y., 1935, 296—297.

[2]) D. R. P. 151039 vom 27. 10. 1932 (14. Juli 1931); vgl. auch Mitteilung von Baumgartner über Nikotinvergasung. Deutscher Müller **55**, 1935, 238.

[3]) Craig, L. C., (Eine neue Synthese von Nornikotin und Nikotin.) J. Am. Chem. Soc. **55**, 1933, 2854—2857; Chem. Ztrbl. 1933, II, 2989; Starr, D., and Richardson, C., Toxicity of dextro- and levo-alphapara tolylpyrrolidine to *aphis rumicis L.* Journ. econ. Entom. **29**, 1936, 214—215.

[4]) Pictet, A., u. Rotschy, A., Synthese des Nikotins. Ber. d. D. chem. Ges. **37**, 1904, 1225—1235; Craig, L. C., u. Richardson, C. H., (Insektizide Wirkung von heterozyklischen Stickstoffverbindungen.) Jowa State Coll. J. Sci. **7**, 1933, 477—485; Chem. Ztrbl. 1933, II, 2445.

[5]) Craig, L. C., (Synthese von α-Nikotin und α-Nornikotin.) J. Am. chem. Soc. **56**, 1934, 1144—1147; Chem. Ztrbl. 1934, II, 1306; Wibaut, J. P., u. Oosterhuis, A. G., (Die Synthese des α-Nikotins.) Rec. Trav. chim. Pays-Bas. **52** ((4), 14), 1933, 941—944; Chem. Ztrbl. 1934, II, 780; Macht, D. I., u. Davis, M. E., (Toxizität von α-Nikotinen und Nornikotinen und Prüfung nach chemopharmakodynamischen Verwandtschaften). Journ. Pharm. exp. Therapeutics **50**, 1934, 93—99; Chem. Ztrbl. 1934, II, 1331.

[6]) Wibaut, J. P., Synthetische Untersuchungen in der Nikotingruppe. Naturwetensch. Tijdschr. **16**, 1934, 106—111; Chem. Ztrbl. 1934, II, 2536.

[7]) Gant, V. A., (Untersuchung der Wirkung ultravioletter Strahlen auf Nikotin.) J. Pharm. exp. Therapeut. **49**, 1933, 408—427; Chem. Ztrbl. 1934, I, 3214.

Während freies Nikotin schnell verdunstet, erfolgt die Entwicklung des Nikotins aus Salzen, wie Nikotinsulfat, Nikotinoleat und Tabakextrakt, mehr oder weniger langsam, je nachdem weniger oder mehr Stoffe zugegen sind, die Nikotin aus seinen Verbindungen in Freiheit setzen. Dazu gehören der in Kupferkalkbrühen und Arsenbrühen vorhandene Kalk, die in Seife, im Wasser, im Tau vorhandenen Karbonate, ferner Schmierseife und auch freie Kohlensäure. Ein kleiner Teil des Nikotins gelangt infolge Bindung durch Pflanzenstoffe nicht zur Verdunstung. Nach Worthley[1]) sind zur Entbindung des Nikotins aus 1 ccm 40% Nikotinsulfat 0,4 ccm Ammoniak (10%) oder 0,4 g Ammoniumkarbonat oder 0,34 g Kristallsoda (entsprechend 0,136 g Na_2CO_3) oder 0,08 g NaOH oder 1,1 ccm Schmierseife nötig. Tröpfchen von 1%iger Nikotinsulfatlösung auf Glasplatten mit den doppelten Mengen der nötigen Nikotinentbindungsstoffe entwickelten Nikotin in %:

	nach 4h	nach 8h	nach 24h	nach 48h
ohne Zusatz	12—15	17	29—30	35
mit Soda	61—92	100	—	—
mit NaOH	35	—	100	—
mit Seife	34	—	69	77
mit Kupferkalkbrühe	73	94	97	—
mit Schwefelkalkbrühe	27	71	71	—

Von Schwefelkalkbrühe wird anscheinend ein beträchtlicher Teil des Nikotins gebunden. Mit ähnlichen Lösungen behandelte Blattläuse gaben nach 24 Stunden ohne Zusatz: 78%, mit Soda: 94%, mit Seife: 95% Tote; mit Schwefelkalkbrühe: 88%, mit Schwefelkalkbrühe und einem Zusatz von Soda: 97% Tote. Nach Worthley sind Nikotinsulfatlösungen mit 0,04% Nikotin und 0,08% Seife, ferner mit 0,08% Nikotin und weiter Schwefelkalkbrühen mit 0,05% Nikotin und 0,5% Soda einander gleichwertig. Auch durch Kasein kann Nikotin zeitweise ungiftig werden. 1 g Kasein vermag 0,086 g Nikotin zu binden.[2])

Aus Worthleys Angabe, daß bei Behandlung von Kürbisrankenbohrereiern (squashvine borer) eine Nikotinsulfatlösung 1 : 500 mit Sodazusatz vollständig, anscheinend wohl wegen zu schneller Verdunstung des Nikotins, versagte, und daß bei Zusatz von Seife 80% abgetötet wurden, geht hervor, daß die ovizide Wirksamkeit des Nikotins bei allzu schneller Verdunstung sehr gering sein kann.

Hilfsstoffe, die die Wirkungsdauer der Nikotinmittel verlängern und dadurch eine Anwendung als Fraßgift (als Arsenersatz) ermöglichen sollen, sind raffiniertes Mineralöl (0,5—1%), Kaseinat, Tannin und Aluminiumsulfat. Seife kommt danach infolge ihres Nikotin spaltenden Vermögens ein beschleunigender und zugleich infolge ihrer nikotinbindenden Eigenschaft ein verzögernder Einfluß auf die Verdunstung des Nikotins zu. Nikotintannatbrühen mit 0,06% Nikotin

[1]) Worthley, H. N., Reducing the cost of nicotine sulphate sprays. Journ. econ. Entom. **20**, 1927, 615.

[2]) Jaitschnikow, I. S., Über die Wechselwirkung zwischen Kasein und Nikotin. Bioch. Ztschr. **259**, 1933, 381.

und 0,24% Tannin zeigten bei Versuchen Moores[1]) im Vergleich zu Bleiarsenbrühen die größere Wirksamkeit, die noch nach 21 Tagen zu beobachten war. Auch Headler, Ginsburg und Filmer[2]) stellten langdauernde Wirkung 0,006% Nikotin und 0,3% Tannin enthaltender Nikotintannatbrühen fest, die sie sich aus Nikotinsulfat und Tannin bereiteten. Wieweit dabei Tannin selbst die Rolle des Insektizides übernahm, blieb ungeklärt. Driggers und Pepper[3]) stellen Nikotintannat durch Mischen von 1 pint[4]) freiem Nikotin (50%) und 3 pint flüssiger Gerbsäure (50%) mit 100 gal. Wasser her. Die Haftfähigkeit und Dauerwirkung erhöht sich durch Kombination mit Bentonit-Schwefel. Tanninüberschuß kann schädigend wirken.[5]) Eine Verwendung von Nikotin und Schmierseife mit Kupferkalkbrühe in den üblichen Mengen wirkt nach Zillig[6]) nicht reifeverzögernd.

Nach Rodrian[7]) ist die eventuelle Reifeverzögerung bei der Benutzung von Nikotin-Seifenemulsionen nicht auf Nikotin, sondern auf fehlerhafte Seife zurückzuführen. Da Nikotinsalze, wie Nikotinsulfat, Nikotinoleat, Tabakextrakt, sich mit basischen Stoffen unter Bildung freien Nikotins und indifferenter Salze umsetzen, ist anzunehmen, daß in Brühen mit Kalzium- oder Bleiarsenat und Nikotinsalzen ein Teil des Arsenats durch Wechselwirkung mit dem Nikotinsalz einen mehr sauren für Pflanzen nachteiligen Charakter erhält. Bei Bereitung derartiger Brühen wäre somit Rohnikotin Nikotinsalzen wohl vorzuziehen. Mit der Kombination Nikotin-Mineralöl lassen sich viele wichtige Schädlinge sicherer bekämpfen als mit den Komponenten allein.[8]) Besonders als Ersatz für Arsenmittel für späte Spritzungen ist diese Kombination empfehlenswert.[9])

Als Trägerstoffe für Nikotinstäubemittel benutzt man Kalkhydrat, Kalzium- und Magnesiumkarbonat, Kaolin, Kieselgur, Schwefel, auch Bleiarsenat und Kupferkalkpulver. Aus schwefelhaltigen Nikotinstäubemitteln sollen besonders wirksame Verbindungen des Nikotins mit Schwefel entstehen.[10]) Karbonate zerlegen auch in Stäubemitteln Nikotinsulfat in seine Komponenten. Kieselgur

---

[1]) Moore, W., Comparison between nicotine tannate and arsenate of lead as codling moth poison. Journ. econ. Entom. **25**, 1932, 654.

[2]) Headlee, Th., Ginsburg, J. M., and Filmer, R. S., Some substitutes for arsenic in control of codling moth. Journ. econ. Entom. **23**, 1930, 45.

[3]) Driggers, B. F., and Pepper, B. B., Bentonite compounds as agents for the retention of nicotine on apple foliage and fruit in codling moth control. Journ. econ. Entom. **27**, 1934, 432—440.

[4]) pint = 0,4721.

[5]) Driggers, B. F., Fruit injury on apple following nicotine tannate sprays. Journ. econ. Entom. **26**, 1933, 1137—1139.

[6]) Zillig, H., Ein Zusatz von Nikotinschmierseife zu Kupferkalkbrühe in den üblichen Mengen wirkt nicht reifeverzögernd. Weinbau u. Kellerwirtschaft **11**, 1932, 59—64.

[7]) Rodrian, Die Rebenentwicklung, das Auftreten und die Bekämpfung der Rebschädlinge im hessischen Weinbaugebiet. Wein und Rebe **11**, 1929, 109—133; Chem. Ztrbl. 1929, II, 2718.

[8]) Herbert, F. B., History of the oil and nicotine combination. Journ. econ. Entom. **24**, 1931, 991—997.

[9]) Webster, R. L., The Status of codling moth control with insecticides. Journ. econ. Entom. **27**, 1934, 134—139.

[10]) Smith, R. E., The preparation of nicotine dust as an insecticide. Agric. Exp. Stat. Barkeley Calif. Bull **336**, 1921, 261—274.

steht infolge seines $CaCO_3$- und $MgCO_3$-Gehaltes den Karbonaten in dieser Richtung nicht nach. Indifferente Füllmittel halten das Nikotin mehr oder weniger fest; z. B. ist Bentonit, ein in USA. im Pflanzenschutz verschiedentlich benutztes, stark plastisches, tonartiges Material, wegen zu hartnäckiger Bindung des Nikotinsulfats als Träger hierfür ungeeignet.[1]) Vorbedingung für die Brauchbarkeit der Nikotinstäubemittel ist ihre sachgemäße Aufbewahrung in festgeschlossenen, am besten metallenen Packungen. Zutritt von Feuchtigkeit während des Lagerns der Präparate vermindert ihren Wert. In Amerika benutzt man Stäubeapparate, die Trägerstoffe und Nikotinsulfat erst kurz vor dem Bestäuben vermischen.

Tabakstaub, ein Abfallprodukt der Tabakindustrie mit einem Durchschnittsgehalt von 1% Nikotin, benutzt man ebenfalls für sich oder gemischt mit Kalkhydrat als Stäubemittel. Feine Tabakpulver sind wegen leichten Zutrittes von Feuchtigkeit zu den Nikotinverbindungen und alkalischen Bestandteilen der Pulver besonders wirksam.

Zahlreiche nikotinhaltige Spezialitäten befinden sich im freien Handel. Sie enthalten neben Nikotin meistens noch andere Stoffe wie Pyridin, Quassia, Schwefelverbindungen, Mineralöle, Pflanzenöle und Benetzungsmittel, wie Seife, Spiritus, ferner auch Karbonate und Kalk. Flüssige Nikotinseifenpräparate müssen vor Luftzutritt geschützt werden, da sonst unlösliche Kondensationsprodukte gebildet werden, die den Nikotingehalt der Präparate herabsetzen.[2]) Zur Erhöhung der Nikotinwirkung werden den Präparaten zuweilen auch die sauren Charakter zeigenden Phenole zugesetzt.

5. Die Giftwirkung des Nikotins

Nikotin ist eines der stärksten Gifte und wirkt als Ätzgift und als Nervengift. Auf Menschen und Haustiere wirkt es schon in kleinsten Dosen tödlich.[3]) Hunde und Katzen gingen innerhalb von wenigen Minuten bis zu einer Stunde ein, wenn ihnen 2—4 Tropfen Nikotin auf die Zunge gebracht wurden. Bei Vögeln soll das Berühren des Schnabels mit einem in Nikotin getauchten Glasstab genügen. Für den Menschen wird die letale Dosis mit 1 mg je 1 kg Körpergewicht angenommen. In der Literatur sind eine große Zahl von Vergiftungsfällen aufgeführt, bei denen Mord- und Selbstmordabsichten, Verwechslungen, Verschütten auf Kleider und damit Resorption durch die Haut, zu starker Tabakgenuß, falsche Anwendung von Tabakabkochungen und Tabakpulver zu Klistieren und Spülungen, Hautbehandlungen (Räude- und Hautparasiten bei Tieren, Favus bei Kindern) usw. die Ursachen waren.[4]) Wenn auch bei sach-

[1]) Streeter, L. R., Bentonite as a dust carrier for nicotine. Journ. econ. Entom. **22**, 1929, 234—235.

[2]) Mc. Donnell, C. C., and Graham, J. J. T., Deterioration of soap-nicotine praparations. Ind. and Engin. Chemistry **21**, 1929, 70—73.

[3]) Lewin, L., Gifte und Vergiftungen. Berlin 1929; Fröhner, E., Lehrbuch der Toxikologie für Tierärzte. Stuttgart 1927.

[4]) Esser, A., u. Kuhn, A., Die tödlichen Nikotinvergiftungen und ihre Zunahme seit Einführung nikotinhaltiger Schädlingsbekämpfungsmittel. Dtsch. Ztschr. f. d. ges. Medizin **21**, 1933, 305—324; dies., Akute Nikotinvergiftungen. Sammlung von Vergiftungsfällen **4**, 1933, 29—36; Sy, M., Die Gefährdung von Mensch und Nutztier durch Pflanzenschutzmittel. Ztschr. f. Pflanzenkrankheiten **48**, 1938, 1—17.

gemäßer Anwendung nikotinhaltiger Schädlingsbekämpfungsmittel keine Gefahr für den Menschen besteht, so mahnen alle diese Fälle doch zur größten Vorsicht. Es ist dabei zu beachten, daß Nikotin nicht nur als Dampf eingeatmet oder per os genommen sehr giftig ist, sondern auch in starkem Maße durch die intakte Haut aufgenommen wird.[1])

Das Krankheitsbild der Nikotinvergiftung zeigt Würgen, Erbrechen, Speichelfluß, Schweißausbruch, Kopf- und Leibschmerzen, Muskelschwäche, Sehstörungen, Lähmung, Krämpfe, Atemnot (durch Vaguslähmung), Tod (durch Herzlähmung). Als Gegengabe werden nikotinbindende Mittel (Tannin, Jodjodkalium) gegeben, doch tritt der Tod bei ausreichenden Gaben schon nach wenigen Minuten bis Stunden ein.

Bei aller Giftigkeit der Nikotinpräparate für den Menschen ist ihre Anwendung im Pflanzenschutz bei sachgemäßer Durchführung der Bekämpfung doch gefahrlos, da sie flüchtig und leicht von Regen abwaschbar sind, keine giftigen Rückstände hinterlassen und daher selbst an Gemüse und Obst angewendet werden können. Große Vorsicht ist bei der Anwendung der Spritz- und besonders der Stäubemittel zu beachten, insofern als der die Behandlung durchführende Arbeiter nicht gerade vom Spritzkegel oder von der Staubwolke getroffen wird. Der stechende Geruch und der abstoßende Geschmack sowie die vielen Präparaten eigene dunkle Farbe sichern schon weitgehend vor Verwechslungen.

Auf die Schädlinge (Insekten) wirken Nikotinmittel in erster Linie als freies Nikotin, also als Atemgift.[2]) Je schneller das Nikotin aus den Spritz- und Stäubemitteln frei wird, um so besser ist die Wirkung. Niedere Temperatur, Tau und Regen, insbesondere der Wind setzen die Wirkung stark herab und machen eine Anwendung oft unmöglich. Nikotinhaltige Stäubemittel, die das Nikotin stets langsamer freigeben als Spritzmittel, versagen daher oft im Freiland. Man hat diesem Übelstand dadurch abgeholfen, daß man an den langsam fahrenden Motorverstäuber einen Kasten mit langem Schlepptuch anbrachte, unter dem die Staubwolke längere Zeit zusammengehalten und damit eine ausreichende Nikotinkonzentration erreicht wurde.[3])

Soweit das Nikotin nicht verdampft ist oder sogar durch „Stabilisatoren" gebunden ist, kommt den Nikotinpräparaten auch eine Magengiftwirkung zu.[4])

---

[1]) Faulkner, J. M., Nicotine poisoning by absorption through the skin. Journ. amer. Med. Assoc. **100**, 1933, 1664—1665.

[2]) Rudolfs, W., Nicotine delivery from dust carriers. Journ. econ. Entom. **15**, 1922, 421; Mc. Indoo, N. E., Effects of nicotine as an insecticide. Journ. agric. Res. **7**, 1916, 89—122; de Ong, E. R., The relation between the volatility and toxicity of nicotine in sprays and dusts. Journ. econ. Entom. **16**, 1923, 486—493; Streeter, L. R., Influence of temperature and humidity upon the volatilisation of nicotine from Tobacco dust-lime hydrate mixtures. Journ. econ. Entom. **18**, 1925, 590—593.

[3]) Smith, R. E., and Martin, J. P., A self-mixing dusting machine for applying dry insecticides and fungicides. Cal. Agric. Exper. Stat. Bull. **357**, 1913; Ripper, W., Die feldmäßige Bekämpfung der Rübenblattlaus. Neuheit. a. d. Gebiete des Pflanzenschutzes 1934.

[4]) Lovett, A. L., Nicotine sulphate as a stomach poison for insects. Journ. econ. Entom. **10**, 1917, 333—373.

Auch eine Kontaktgiftwirkung wird auf Grund der Ergebnisse neuerer Arbeiten[1]), nach denen ein Eindringen lipoidlöslicher oder gasförmiger Stoffe durch die Kutikula der Insekten möglich ist, für Nikotin angenommen.[2])

Giftwirkungen von Nikotinmitteln auf die behandelten Pflanzen sind, abgesehen von sehr empfindlichen Pflanzen oder gerade in Blüte stehenden Zierpflanzen (Farbumschlag der Blütenfarbe), kaum zu befürchten, soweit es sich um Spritz- und Stäubemittel handelt und soweit nicht andere Zusätze Blattverbrennungen verursachen. Anders ist es bei den Nikotinräucherungen, gegen welche Warmhauspflanzen[3]) meist empfindlicher sind als Kalthauspflanzen. Schädigungen durch Nikotinräuchermittel sind beobachtet worden an Orchideen, empfindlichen Farnen *(Adiantum)*, Astilben, Gesnericaeen, Asparagus, Myosotis und Tomaten. Marktfähige Schnittblumen sind daher vor der Nikotinräucherung zu schneiden und zu entfernen. Die Häuser sind schon vor der Räucherung, die abends beginnt, nicht zu gießen und nicht zu feucht zu halten. Beräucherte Häuser sind am nächsten Tage schattiert zu halten.

6. Stickstofffreie Drogen (Derris, Cubé, Pyrethrum, Quassia, Scilla)

Unter den stickstofffreien Drogen des Pflanzenschutzes sind Derris und Pyrethrum die wichtigsten. Obwohl ihre wirksamen Bestandteile chemisch außerordentlich verschieden voneinander sind, haben sie in ihrer Wirkungs- und Anwendungsart untereinander und mit Quassia viel Gemeinsames. Vor den sehr giftigen Arsen- und Nikotinmitteln haben sie den großen Vorzug, bei sachgemäßer Anwendung weitgehende Ungefährlichkeit für Menschen und Nutztiere zu besitzen, vor den Arsenmitteln dazu noch den Vorteil sicherer Vermeidbarkeit von Pflanzenbeschädigungen bei Spritzungen auf die Blätter. Da sie aber durch große Zersetzlichkeit nach der Spritzung oder Verstäubung ausgezeichnet sind, besitzen sie keine Dauerwirkung. Schon aus diesem Grunde werden sie kaum jemals die als Fraßgifte über längere Zeiträume wirkenden Arsenmittel völlig verdrängen können. Sie scheinen aber dazu berufen, die anorganischen Gifte in wertvoller Weise und sicherlich vorläufig noch zunehmendem Maße zu ergänzen. Für späteste Spritzungen in der Tafeltraubenzucht ist beispielsweise Pyrethrum sehr erwünscht.

---

[1]) Morozov, S. F., The penetration of contact insecticides. I. Methods of investigation and general properties of the cuticle with regard to its permeability. Plant. Protection **6**, 1935, 38—58; Umbach, W., Untersuchungen über die Wirkungsweise der Kontaktgifte. Mitt. aus Forstwirtsch. und Forstwissensch. **5**, 1934, 216—218; Glover, L. H., and Richardson, C. H., The penetration of gaseous pyridine, piperidine and nicotine into the body of the American cockroach, Periplaneta americana. Iowa Stat. Coll. Journ. Sci. **10**, 1936, 249—260; Klinger, H., Die insektizide Wirkung der Pyrethrum- und Derrisgifte und ihre Abhängigkeit vom Insektenkörper. Arb. phys. angew. Entom. Berlin-Dahlem **3**, 1936, Nr. 1, 49—151.

[2]) Shepard, H. H., and Richardson, C. H., A method of determining the relative toxicity of contact insecticides, with special reference to the action of nicotine against *Aphis rumicis*. Journ. econ. Entom. **24**, 1931, 905—914; Kaduhusa, M., (Über die Wirkung des Nikotinsulfates auf die Embryonalentwicklung von *Chilo simplex Butler*.) Bull. Imp. Agric. Exp. Stat. Japan **3**, 225—242 (Ref. Neuheit. a. d. Gebiete d. Pflanzenschutzes 1932, Nr. 5 u. 6).

[3]) Trappmann, W., Schädlingsbekämpfung im Gewächshaus. Flugblatt Nr. 104/108 der Biol. Reichsanst. 2. Aufl. 1933.

Zur Frage der organischen Insektizide als Arsenersatz liegt eine sehr umfangreiche Literatur vor, die unter anderen in neueren Zusammenfassungen[1]) von Roark, Gnadinger, Martin, Sprengel, Heil und Klinger übersichtlich behandelt wurde. Die Bedeutung, die man besonders den neuen pyrethrum- und derrishaltigen Bekämpfungsmitteln beimißt, ergibt sich aus dem Verbrauch dieser Mittel in USA.[2]) im Jahre 1934:

10000000 Pfund Pyrethrum,
1000000 Pfund Derris,
500000 Pfund Cubé.

Oft ist das Verhältnis der insektiziden Wirkung von Pyrethrum und Derris zueinander untersucht und erörtert worden, wobei man gelegentlich zum Vergleich auch noch Nikotin und Bleiarsenat in die Prüfung einbezog. Aus den Ergebnissen der verschiedenen Autoren ist der Schluß zu ziehen, daß die einzelnen Insekten außerordentlich verschieden auf die beiden Gifte reagieren. Für die einen ist Pyrethrum toxischer als Derris, für andere gilt das Umgekehrte. Eine größere Wirksamkeit des Pyrethrums fanden z. B. Hamilton und Gemmell[3]) bei *Aphis spiraecola, Brevicoryne brassicae L., Periphyllus lyropictus Kess.*, Ginsburg und Schmitt[4]) bei Bienen, Walker und Anderson[5]) bei Kruzifereninsekten, Trappmann und Nitsche[6]) bei verschiedenen Raupen. Derris hingegen wirksamer fanden Hamilton und Gemmell bei Kohlweißlingsraupen, Ginsburg und Schmitt bei Aphiden.

Bei der Bekämpfung der Fliegenplage geht man in letzter Zeit von den Petroleumspritzmitteln zur Kombination von Derris und Pyrethrum über, weil Pyrethrine wirksamer in der Betäubung, Derris in der Tötung der Fliegen ist.[7])

---

[1]) Roark, R. C., A digest of the literature of Derris *(Deguelia)* species used as insecticides 1747—1931. U. S. Dept. Agric. Misc. Publ. 120, Wash. 1932; Gnadinger, C. B., Pyrethrum-Flowers, McLaughlin Gormley King Co. Minneapolis, Minnesota 1933; Martin, H., The scientific principles of Plant protection. Edw. Canold & Co., London 1936; Sprengel, L., Gegenwärtiger Stand der Kenntnisse über Pyrethrum als Insektengift. Anz. f. Schädlingskunde **10**, 1934, 1—7, 14—21, 111—116; Heil, K. H., Zur Frage des Ersatzes der Arsenmittel im Pflanzenschutz. Anz. f. Schädlingskunde. **13**, 1937, 96—101; Klinger, H., Die insektizide Wirkung der Pyrethrum- und Derrisgifte und ihre Abhängigkeit vom Insektenkörper. Arb. phys. angew. Ent. Berlin-Dahlem. Bd. 3, 1936, 49—69, 115—151.

[2]) Roark, R. C., Insecticides and fungicides. Ind. and Engin. Chemistry **27**, 1935, 530.

[3]) Hamilton, C. C., and Gemmell, L. G., Some field tests showing the comparative efficiency of derris, pyrethrum and hellebore powders on different insects. Journ. econ. Entom. **27**, 1934, 446—453.

[4]) Ginsburg, J. M., and Schmitt, J. B., A comparison between rotenone and pyrethrines as contact insecticides. Journ. econ. Entom. **25**, 1932, 918—922.

[5]) Walker, H. G., and Anderson, L. D., Notes on the use of derris and pyrethrum dusts for the control of certain insects attacking cruciferous crops. Journ. econ. Entom. **27**, 1934, 388—393.

[6]) Trappmann, W., u. Nitsche, G., Beiträge zur Giftwirkung von Rotenon und Pyrethrinen auf verschiedene Insekten. Nachrichtenbl. f. d. Dtsch. Pflanzenschutzdienst **15**, 1935, 6—7.

[7]) Campbell, F. L., Sullivan, W. N., u. Howard, A. J., (Derris in Zerstäubungsmitteln gegen Fliegen. II. Petroleumextrakte von Derriswurzeln als Hauszerstäubungsmittel gegen Fliegen. Vergleichende Versuche mit Derris- und Pyrethrumextrakten.) Soap **10**, 1934, Nr. 4, 83; Chem. Ztrbl. 1934, II, 3667.

Auch sonst scheint man sich von der Kombination Derris-Pyrethrum Vorteile zu versprechen. Pyrethrum wirkt rascher, während Derris durch größere Beständigkeit des Giftbelages überlegen erscheint.[1]) Nach Badertscher und Wotherspoon[2]) sind Derrispulver an Luft und Sonne doppelt so haltbar wie Pyrethrumpulver.

α) Derris-Giftstoffe

1. Bedeutung der Derrisgiftstoffe

Als Ersatz für Arsenmittel hat man sich in den letzten Jahren sehr mit Pflanzen der Familie der Leguminosen (Papilionaceen) beschäftigt, deren wichtigste neben *Lonchocarpus- (Cubé)* und *Tephrosia- (Cracca-)* Arten die *Derris (Deguelia) elliptica* (tuba-root) ist. Wegen ihres hohen Gehaltes an Rotenon und rotenon-verwandten Giftstoffen wurde diese Pflanze von Eingeborenen des Malayischen Archipels schon immer als Fisch- und Pfeilgift benutzt. Nachdem den aus diesen Pflanzen gewonnenen Pulvern und Extrakten auch eine insektizide Wirkung nachgewiesen war, hat sich die mit der Kultur, der Verarbeitung und Anwendung der Pflanzen beschäftigende Fachliteratur unübersehbar gesteigert (vgl. Bibliographie von Roark, S. 505). Ob die Derrispräparate die an sie gestellten Erwartungen erfüllen, hängt davon ab, ob es gelingt, den Arsenmitteln völlig gleichwertige Derrismittel herzustellen.

Welche Bedeutung den Rotenonmitteln beigemessen wird, ersieht man aus dem Wettbewerb, in welchen die Erzeugerländer[3]) eingetreten sind. Die jährliche Erzeugung betrug in Tonnen:

Jahr	Cubéwurzel aus Peru	Derriswurzel aus Malakka	Derriswurzel aus Niederl.-Indien
1931	2	100	12½
1933	10	652½	20
1934	255	612½	143

Im Jahre 1935 konnte Peru seine Erzeugung an Cubéwurzeln auf 440 t steigern. Von der Ausfuhr aus den Malayen-Staaten gingen 1932 nach England: 40%, nach Japan: 20% und nach USA.: 24%.

2. Chemie der Derrisgiftstoffe

Als wirksame Substanz sah man anfangs eine nicht kristallisierende, mit Äther ausziehbare, harzartige, Derrid genannte Masse an, später das Rotenon, welches jedenfalls der am leichtesten in reiner Form zu isolierende Inhaltstoff der Derriswurzel ist.

Rotenon, Tubain, Tubatoxin, $C_{23}H_{22}O_6$ kristallisiert gut (z. B. aus Alkohol), ist in Wasser fast unlöslich, wenig löslich in Petroleumkohlenwasserstoffen,

[1]) Vgl. Hamilton, C. C., and Gemmell, L. G., S. 505, Fußnote 3.

[2]) Badertscher, A. E., und Wotherspoon, R., (Derris- und Pyrethrumpulver.) Soap **11**, 1935, Nr. 4, 87—89, 111—112; Chem. Ztrbl. 1935, II, 109.

[3]) Eildienst für Außenhandel u. Auslandswirtschaft Berlin vom 12. 2. 1936.

Äther und Alkohol, besser in Azeton und Benzol, besonders reichlich in Chloroform. Smp. 163° (über ein bei 183° schmelzendes Rotenon vgl. Cahn[1]), $[\alpha]_D^{20}$ in Benzol = — 233°. Die Löslichkeit und spezifische Drehung des Rotenons in 21 organischen Lösungsmitteln haben Jones und Smith[2]) festgestellt. Zahlreiche Derivate und Abbauprodukte des Rotenons sind bei der intensiven chemischen Bearbeitung des Stoffes erhalten worden; die meisten davon scheinen physiologisch wenig oder nicht wirksam zu sein. Die Synthese des Rotenons ist bisher nicht gelungen[3]), aller Wahrscheinlichkeit nach auch höchstens in kleinen Mengen, wenn überhaupt, möglich und jedenfalls praktisch nicht lohnend.

In Derris- und Cubé-Wurzeln fand man noch eine Reihe weiterer dem Rotenon nahestehender Verbindungen, von denen diejenigen hier genannt seien, die wohl als regelmäßige oder häufige Bestandteile der Derris anzusehen sind.

Deguelin, $C_{23}H_{22}O_6$, also isomer mit Rotenon, farblos, Smp. 171°, $[\alpha]_D = -23{,}2°$ in Benzol, ist meist in reichlicher Menge, aber sehr schwer in reinem Zustande aus Derris zu erhalten. Da die Verbindung nur durch intensive Alkalibehandlung isoliert weren kann, scheint sie in freiem Zustand gar nicht in der Wurzel vorzuliegen.[4])

Tephrosin, $C_{23}H_{22}O_7$, ein Oxydeguelin, farblos, Smp. 197—198°[5]); reichlich in *Tephrosia Vogelii Hook.* enthalten.[6])

Isotephrosin, $C_{23}H_{22}O_7$, ein isomeres Oxydeguelin, farblos, Smp. 252°, anscheinend kein ständiger Begleiter des Rotenons.[7])

Toxicarol, $C_{23}H_{22}O_7$, gelb, Smp. 218—220°, optisch inaktiv, nach Cahn und Boam allerdings erst bei der Aufarbeitung von Derrisharz entstehend, frei oder als Ester nicht im Derrisharz vorhanden.[8])

Dehydrorotenon, $C_{23}H_{20}O_6$, gelbe Nadeln, Smp. 218°, teils als natürlicher Rotenonbegleiter, teils als Kunstprodukt angesehen.[9])

---

[1]) Cahn, R. S., (Dimorphismus des Rotenons.) Journ. Chem. Soc. **1934**, 1129; Chem. Ztrbl. 1934, II, 3260.

[2]) Jones, H. A., and Smith, C. M., The solubility of rotenone. 1. Solubility and optical rotation in certain organic solevents at 20°. Journ. Am. Chem. Soc. **52**, 1930, 2554—2562.

[3]) Vgl. Robertson, A., u. Mitarbeiter. (Versuche über die Synthese des Rotenons und seiner Derivate. I—XII. (XII): Journ. Chem. Soc. **1937**, 279—285.

[4]) Clark, E. P., Degueline 1, 2, 3. Journ. Am. chem. Soc. **53**, 1931, 313—317, 2369—2373, 3431—3436.

[5]) Clark, E. P., Tephrosine. 1. The composition of Tephrosine and its relation to Degueline. Journ. Am. Chem. Soc. **53**, 1931, 729—732; Clark, E. P., and Claborn, H. V., Tephrosine. 2. Isotephrosine. **54**, 1932, 4454—4456; A relation between Rotenone, Deguelin and Tephrosin. Science **73**, 1931, 17—18.

[6]) Hanriot, M., (Über die aktiven Substanzen der *Tephrosia Vogelii*. Über die Wirkungsart des Tephrosins.) Comptes rendus **144**, 1907, 150 u. 498; Chem. Ztrbl. 1907, I, 646 u. 1345; Whorsley, R. R. Le G., The insecticidal properties of some East African plants. I. [Tephrosia.] Ann. appl. Biol. **21**, 1934, 649—669.

[7]) Clark, E. P., and Claborn, H. V., Tephrosine. 2. Isotephrosine. Journ. Am. chem. Soc. **54**, 1932, 4454—4456.

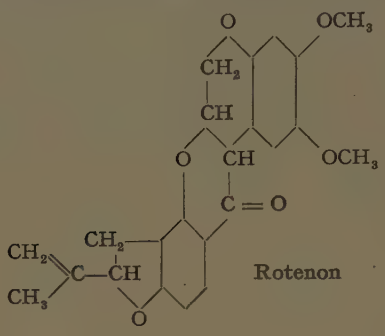
[8]) Clark, E. P., Toxicarol. A constituent of the South American fish poison Cracca *(Tephrosia toxicaria)*. Journ. Am. chem. Soc. **52**, 1930, 2461—2464; ders., Toxicarol. 2. Some acetyl derivatives of Toxicarol. **53**, 1931, 2264—2271; ders., Toxicarol. 3. A relation between Toxicarol and the Rotenone group. 4. Zur Struktur des Toxicarols. **54**, 1932, 1600—1602, 2537—2548; ders., Toxicarol. V. 7-Hydroxytoxicarol and related compounds. **56**, 1934, 987—991; ders., Some constituents of Derris and „Cube" roots other than Rotenone. Science **71**, 1930, 396.

[9]) Takei, S., Miyajima, S.H., u. Ono, M., Ber. d. Dtsch. Chem. Ges. **65**, 1932, 1041.

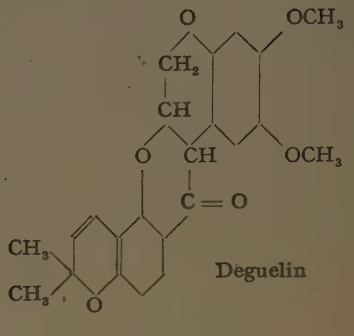
Dehydrodeguelin, $C_{23}H_{20}O_6$, gelbe Nadeln, Smp. 227° [1]).

An weiteren kristallisierbaren Substanzen aus Derrisharz wurden angegeben: eine Dimethoxyverbindung $C_{22}H_{20}O_6$ vom Smp. 217° [2]), eine Verbindung $C_{22}H_{24}O_4$ vom Smp. 131° [3]), eine dimorphe Verbindung Sumatrol, $C_{23}H_{22}O_7$ vom Smp. 194° und 195—196°, von dem isomeren Tephrosin durch ihren Phenolcharakter, von dem isomeren Toxicarol durch Farblosigkeit unterschieden.[4])

Die Konstitution des Rotenons und seiner wichtigsten Begleiter ist in mühseliger, umfangreicher Arbeit von La Forge und Mitarbeitern[5]), von Takei und Mitarbeitern[6]) und von Butenandt und Mitarbeitern[7]) nahezu restlos aufgeklärt worden. Wiedergegeben seien nur die Formeln des Rotenons und Deguelins, da letzteres auch der Grundkörper des Tephrosins, Isotephrosins und Toxicarols ist.



Rotenon



Deguelin

3. Vorkommen der Derrisgiftstoffe

Die Zahl der Pflanzenarten, in denen Rotenon oder Rotenonverwandte vorkommen, beträgt mehrere Hundert.[8]) Roark[9]) hat eine 456 Titel umfassende Bibliographie allein der Derris- *(Deguelia-)* Arten zusammengestellt, die als

---

[1]) Merz, K. W., Über die tropischen Bestandteile der Samen von *Tephrosia Vogelii*. Arch. Pharm. **270**, 1932, 362—363; Clark, E. P., and Keenan, G. L., Note on the occurrence of dehydrodeguelin and dehydrotoxicarol in some samples of derris root. Journ. Am. chem. Soc. **55**, 1933, 422—423.

[2]) Clark, E. P., Some constituents of Derris and „Cube" roots other than Rotenone. Science **71**, 1930, 396.

[3]) Clark, E. P., The occurence of rotenone and related compounds in the roots of *Cracca virginiana*. Science **77**, 1933, 311—312.

[4]) Cahn, R. S., und Boam, J. J., Die Bestandteile von Derrisharz. Journ. Soc. chem. Ind., Chem. and Ind. **45**. Trans. 1935, 42—45; Chem. Ztrbl. 1935, II, 109; Robertson, A., and Rusby, Journ. chem. Soc. **1937**, 497—503; Chem. Ztrbl. 1937, II, 84.

[5]) La Forge, F. B., u. Mitarbeiter, Rotenone, I—XXIX. Journ. Am. chem. Soc. **51**, 1929, 2574; **52**, 1930, 1088, 1091, 1102, 2480, 2878, 3207, 3603, 4505, 4595; **53**, 1931, 733, 2271, 3072, 3426, 3896, 4400, 4450, 4460; **54**, 1932, 810, 1988, 2126, 2996, 3377; **55**, 1933, 3032, 3040; **56**, 1934, 1620.

[6]) Takei, S., u. Mitarbeiter, Über Rotenon, den wirksamsten Bestandteil der Derriswurzel I—XI. Ber. d. Dtsch. Chem. Ges. **61**, 1928, 1003; **62**, 1929, 3030,; **63**, 1930, 508, 1369; **64**, 1931, 248, 1000; **65**, 1932, 279, 1041; **66**, 1933, 479, 1826.

[7]) Butenandt, A., u. Mitarbeiter, Untersuchungen über pflanzliche Fisch-und Insektengifte. I—VI. Liebigs Ann. d. Chem. **464**, 1928, 253; **477**, 1929, 245; **494**, 1932, 17; **495**, 1932, 172; **506**, 1933, 158.

[8]) Roark, R. C., The chemical relationship between certain insecticidal species of fabaceous plants. Journ. econ. Entom. **26**, 1933, 587—594.

[9]) Roark, R. C., A diguest of the literature of Derris (Deguelia) species used as insecticides, 1774—1931. U. S. Dep. Agr. Misc. Publ. **120**, 1932, 86.

Insektizide gebraucht werden. Weitere Sammelberichte über Vorkommen und insektizide Wirkung des Rotenons, Anbau, Sammlung, Handel und Verarbeitung von Derris gaben z. B. Roark[1]), Birdsall[2]), Koolhaas[3]), Adriano[4]) Tilemans[5]), Chevalier[6]), Gehlsen.[7])

Von den zahlreichen in Holländisch-Indien, China und Japan heimischen Derrisarten sind am bekanntesten *Derris elliptica*, *D. uliginosa*, *D. chinensis*, *D. malaccensis*, die meist zwischen 0,5—6% Rotenon enthalten. Jones[8]) fand in Derris bis zu 7%, in Cubé bis 10% Rotenon; Koolhaas[9]) sogar 12% in Derris. Zweijährige Pflanzenwurzeln von *D. elliptica* und *D. malaccensis* sollen am meisten Rotenon enthalten, dessen Menge im übrigen auch von der Erntezeit, der Bodenart und anderen Faktoren abhängt. Durch Züchtung hofft man, zu Derrispflanzen mit noch höherem Rotenongehalt gelangen zu können. Rotenon und seine Begleitstoffe finden sich auch in anderen Pflanzen, z. B. in *Lonchocarpus nicou*, einer südamerikanischen Pflanze, auch Cubé genannt, die nach Clark auch über 7% Rotenon enthalten kann[10]), ferner in *Milletia taiwaniana Hayata*[11]), *Mundulea suberosa, Benth.*[12]) und *Ormocarpum* (Greshoff), ferner auch in Blättern und Wurzeln von *Cracca (Tephrosia) toxicaria*[13]) und in den Wurzeln von *Cracca virginiana.*[14]) Über die Verteilung des Rotenons zwischen Cortex und Endoderm der Wurzeln von *Derris eliptica* und *malaccensis* liegen Analysen von Georgi und Lay Teik[15]) vor.

---

[1]) Roark, R. C., Rotenone. Ind. and Engin Chemistry **25**, 1933, 639—642.

[2]) Birdsall, R. W., (Handelslage und künftige Möglichkeiten des Rotenons.) Ind. and Engin Chemistry **25**, 1933, 642—644.

[3]) Koolhaas, D. R., (Derriswurzel als ein Exportartikel Niederländisch-Indiens.) Econ. Bull. Netherlands **1**, 1934, 386—389; Chem. Ztrbl. 1934, II, 1359.

[4]) Adriano, F. T., The cultivation, toxic constituents, uses, chemical analysis and extraction of derris. Philippine Journ. of Agric. **5**, 1934, 1—19.

[5]) Tilemans, E., Le roténone, préparation et usages en Entomologie appliquée. Bull. Inst. Agr. Gembloux Belg. **5**, 1936, 186—205.

[6]) Chevalier, J., Les plantes à roténone. Leur utilisation comme insecticides. Bull. Sci. pharm. **43**, 1936, 259—270.

[7]) Gehlsen, C. A., Derris (Tubawurzel). Tropenpflanzer **39**, 1936, 345—352.

[8]) Jones, H. A., The rotenone content of Derris root, Cube root and other plant materials. Washington Acad. Sci. **23**, 1933, 36—46.

[9]) Koolhaas, D. R., The analysis of Derris roots and the estimation of the Rotenone content. Bull. Jardin bot. Buitenzorg **12**, 1932, 563—574.

[10]) Tattersfield, R., Gimingham, C. T., and Morris, H. M., A quantitative examination of the toxicity of certain plants and plant products to *Aphis rumicis, L.* (the bean Aphis). Ann. appl. Biol. **13**, 1926, 424; Wille, J. E., Ocampo, J. A., Weberbauer, A., and Schofield, D., El Cubé y otros barbascos en el Perù. Est. Exp. Agr. de La Molina, Lima-Perù, Bol. 1937, Nr. **11**, 117 S., 163 Ref.

[11]) Nagai, K., Journ. Chem. Soc. Jap. **23**, 1902, 740.

[12]) Greshoff, M., Ber. d. D. Pharm. Ges. **9**, 1899, 215; Worsley, R. R. Le G., The insecticidal properties of some East African Plants II—IV. *Mundulea suberosa Benth.* Ann. appl. Biol. **23**, 1936, 311—328; **24**, 1937, 651—658; **24**, 1937, 659—664.

[13]) Jones, H. A., and Sullivan, W. N., Chemical and insecticidal tests of samples of *Tephrosia toxicaria.* Journ. econ. Entom. **30**, 1937, 679—680.

[14]) Clark, E. P., The occurence of rotenone and related compounds in the roots of *Cracca virginiana.* Science **77**, 1933, 311—312.

[15]) Georgi, C. D. V., and Lay Teik, G., The valuation of tuba root. Dep. Agr. Straits Settlements 1933, Nr. 12, 27.

Die vorstehenden Angaben über den Rotenongehalt beziehen sich auf das kristallisierbare Rotenon, das aber nur einen Teil des wirklich vorhandenen vorstellt (s. Analyse). Es kommen auch Derrismuster ohne kristallisierbares Rotenon vor. So enthielten Derriswurzeln gewisser Sorten nach Clark und Keenan[1]) kein Rotenon, sondern gelbe, zwischen 200—225° (manchmal bei 217°) schmelzende, aus Dehydrodeguelin und Dehydrotoxicarol bestehende Kristalle.

In rotenonarmen Wurzeln herrscht nach Takei[2]) Deguelin vor; in rotenonreichen Wurzeln sind nahezu gleiche Mengen beider Stoffe vorhanden. Nur bei der Cubéwurzel sollen Rotenon- und Extraktgehalt nach Jones[3]) stets parallel gehen. Spoon[4]) fand *Derris malaccensis* verhältnismäßig reicher an Gesamtextrakt und ärmer an Rotenon als *Derris elliptica*. Cahn und Boam[5]) bezeichnen eine Spielart von Derris, deren Extrakte überhaupt kein Rotenon freiwillig abscheiden, als „Sumatratyp". Hierin schien dafür das Toxicarol besonders reichlich vorzukommen.

4. Wirkung der Derrisgiftstoffe

Rotenon und seine Verwandten ähneln in ihrer Wirkung Nerven-Muskel-Giften, sind untereinander qualitativ ähnlich, doch quantitativ außerordentlich verschieden. Sie wirken zunächst erregend, dann lähmend, so daß die Tiere nach kurzem Exzitationsstadium, das weitgehend unauffälliger verläuft als bei den Pyrethrumgiften, in zunehmender Lähmung allmählich dahinsiechen. Eine Erholung der Tiere findet selten statt, jedoch tritt das Ableben viel später ein als nach ausreichend gegebenen Pyrethrindosen. Nach Untersuchungen von Tischler[6]) und Klinger[7]) ist die Hauptwirkung des Rotenons in einer Hemmung der Gewebeatmung zu sehen.

Den Derrisgiften kommt neben der Kontaktgiftwirkung auch eine Fraßgiftwirkung[8]) zu, doch läßt die Unbeständigkeit des auf den Pflanzen erzeugten Spritzbelages kaum eine praktische Anwendung der Präparate als Magengift

[1]) Clark, E. P., and Keenan, G. L., Note on the occurrence of dehydrodeguelin and dehydrotoxicarol in some samples of derris root. Journ. Am. chem. Soc. **55**, 1933, 422—423.

[2]) Takei, S., Miyajima, Sh., u. Ono, M., Über Rotenon, den wirksamen Bestandteil der Derriswurzel. XI. Rotenonharz, quantitative Bestimmung des Rotenons und des Deguelins im Rotenonharz. Ber. d. D. chem. Ges. **66**, 1933, 1825—1833.

[3]) Jones, H. A., The rotenone content of Derris root, Cube root and other plant materials. Journ. Washington Acad. Sci. **23**, 1933, 36—46.

[4]) Spoon, W., Waarnemingen over de samenstelling van Derris-wortel uit Ned. Oost-Indie in verband met zijne eventuele waarde als insecticide. Ber. Hand Mus. Kolon. Inst. Amsterd. **63**, 1931, 26 S.; Ref. Rev. appl. Ent., A **21**, 1933, 617.

[5]) Cahn, R. S., u. Boam, J. J., Bestimmung von Rotenon in Derriswurzel und -harz. J. Soc. Chem. Ind. **54**, Trans. 1935, 37—42; Ref. Chem. Ztrbl. 1935, II, 2270.

[6]) Tischler, N., Studies on how Derris kills Insects. Journ. econ. Entom. **28**, 1935, 215.

[7]) Klinger, H., Die insektizide Wirkung der Pyrethrum- und Derrisgifte und ihre Abhängigkeit vom Insektenkörper. Arb. phys. angew. Ent. Berlin-Dahlem **3**, 1936, 49—69, 115—151.

[8]) McIndoo, N. E., Sievers, A. F., and Abbott, W. S., Derris as an insecticide. Journ. Agric. Res. Wash. **17**, 1919, 177—200; Shepard, H. H., and Campbell, F. L., The relative toxicity of rotenone and some related compounds as stomach insecticides. Journ. econ. Entom. **25**, 1932, 142—144; Swingle, M. C., Difference in action of Derris and Pyrethrum against the imported cabbage worm shown by experiments with gelatin films containing these plant materials. Journ. econ. Entom. **27**, 1934, 1101—1102.

zu. Eine ovizide Wirkung, wie sie bei Nikotin und Pyrethrum an kurz vor dem Schlüpfen stehenden Insekteneiern festgestellt wurde, soll den Derrismitteln fehlen. Auf die große Bedeutung, die Derrispräparaten als Viehwaschmitteln (besonders gegen Dasselfliege) zukommt, sei nur hingewiesen.

Verhältnismäßig unempfindlich gegen Derrisgifte sind höhere Tiere, insbesondere Warmblüter. Vgl. dazu die mannigfachen pharmakologischen Angaben, z. B. von Butenandt[1]) (Ratten), Buckingham[2]) (Menschen, Hunde, Katzen, Schweine, Schafe, Kühe, Hühner), Haag[3]) (Menschen, Hunde, Kaninchen, Meerschweinchen, Ratten, Tauben), Ishikawa[4]) (Kaninchen, Hunde, Ratten), Hanriot[5]) (Kaninchen, Hunde), van Hasselt[6]) (Mäuse, Kaninchen, Katzen). Es ist aber nicht angängig, von absoluter Unschädlichkeit der Derris für den Menschen zu sprechen, wie dies öfters geschieht, sollen doch nach Umschau 1934, Heft 9 Chinesen in den Malaiischen Staaten durch Zerkauen von Derriswurzeln oft Selbstmord begehen. Die Anwendung von Derris geschieht allerdings in solchen Verdünnungen, daß eine Vergiftungsgefahr für Mensch und Tier nicht besteht. Nur mit einer gewissen Belästigung der Arbeiter beim Stäuben (Mundschleimhaut, Atemwege) ist zu rechnen.

Eine spezifische, starke Giftwirkung zeigen Derrisstoffe auf viele Insekten und auf Fische (vielleicht allgemein Kiementiere). Die Ergebnisse mit Fischen[7]) sind sehr beachtenswert, wirkten doch Verdünnungen 1 : 50 Millionen in manchen Fällen noch tödlich; ganz unzulässig ist es aber, von den bei Fischen erhaltenen Ergebnissen irgendwelche Rückschlüsse auf die insektizide Wirkung zu ziehen, wie dies leider wiederholt geschehen ist. Schon die verschiedenen Insektenarten zeigen größte Unterschiede in ihrer Empfindlichkeit gegen Derrisstoffe, so daß aus dem Verhalten eines Schädlings noch nicht auf das anderer geschlossen werden kann.[8])

---

[1]) Butenandt, A., Über das Rotenon, den physiologisch wirksamen Bestandteil der *Derris elliptica*. Ann. d. Chem. **464**, 1928, 253—277.

[2]) Buckingham, D. E., Wirkung von Rotenon auf Säugetiere bei Einnahme per os. Ind. and Engin. Chemistry **22**, 1930, 1133—1134.

[3]) Haag, H. B., Journ. of Pharmacol. **43**, 1931, 193; Ref. Ber. ges. Physiol. **64**, 1932, 408.

[4]) Ishikawa, T., Japanese Med. Literature **1**, 1916 (Part. 2), 7; Ref. Chem. Abstr. **11**, 1917, 2370.

[5]) Hanriot, M., Über die Giftigkeit bestimmter Stoffe der *Tephrosia Vogelii*. Über die Wirkungsart des Tephrosins. C. r. Ac. Science **144**, 1907, 498—500, 651—653.

[6]) van Hasselt, E. H., Über die Physiologische Wirkung von Derrid. Koninkl. Ak. v. Wetensch.; Wisk. en Natk. Afd. **19**, 1910, 704; Chem. Ztrbl. 1911, I, 247.

[7]) Vgl. z. B. Buckingham, D. E. (s. o.), Hanriot, M. (s. o.), u. Greshoff, M., Mitteilungen aus dem chemisch-pharmakologischen Laboratorium des Botan. Gartens zu Buitenzorg (Java). Ber. d. D. Chem. Ges. **23**, 1890, 3537; Wray, L. jun., The Pharm. Journ. a. Tr. **23**, 1892, 61; Lenz, W., Zur Kenntnis der Bestandteile einiger Derrisarten. Arch. Pharm. **249**, 1911, 298; Clark, E. P., Deguelin. Journ. Am. chem. Soc. **53**, 1931, 313—317; ders., Toxicarol. A constituent of the South American fish poison Cracca *(Tephrosia toxicaria)* **57**, 1930, 2461—2464; Gersdorff, W. A., Die Toxizität von Rotenon, Isorotenon und Dihydrorotenon für Goldfische. Weitere Untersuchung der Toxizität von Rotenonderivaten mit dem Goldfisch als Versuchstier. Journ. Am. chem. Soc. **52**, 1930, 5051; **56**, 1934, 979; Chem. Ztrbl. 1931, I, 1941; 1934, II, 469.

[8]) Vgl. Darley, M. M., Some comperative tests with rotenone, nicotine and Pyrethrum. Journ. econ. Entom. **24**, 1931, 111—115.

Große Unterschiede bestehen außerdem in der Wirkung der verschiedenen Derrisstoffe auf das gleiche Insekt. Nach Davidson[1]) wirken Rotenon, Deguelin, Tephrosin und Toxikarol im Verhältnis 400 : 40 : 10 : 1 auf *Aphis rumicis*, die beiden ersten im übrigen stärker als Nikotin.[2]) Für Seidenraupen fanden Shepard und Campbell[3]) folgende letale Dosen (mg je g Körpergewicht nach der „*sandwich*-Methode):

Rotenon	0,003
Dihydrorotenon	0,01
Deguelin	0,01—0,02
Tephrosin	0,03—0,06
Bleiarsenat	0,09
Toxicarol	> 1,5, wenn überhaupt wirksam.

Dihydrorotenon ist kein Naturprodukt; erwähnt wurde es hier nur als einziges künstlich erzeugtes Rotenonderivat, das dem Rotenon in seiner Wirkung nahekommt. Haller und Schaffer[4]) stellten es aus Rotenon und Derrisextrakten durch Hydrierung mit einem Ni-Katalysator bei 35—40° unter normalem Druck in Benzollösung mit 90—93 % Ausbeute her. Es ist gegen äußere Einflüsse beständiger als Rotenon.

Man sollte nach den Ergebnissen von Davidson, Shepard und Campbell annehmen, daß fast nur Rotenon, allenfalls Deguelin, für die Giftwirkung von Derris maßgebend ist. Nach Takei, Miyajima und Ono[5]) kommt einem von diesen beiden Stoffen befreiten Derrisharz tatsächlich keine nennenswerte Wirkung (auf Schlammbeißer) mehr zu. Ginsburg und Schmitt[6]) fanden die Giftwirkung eines Derrisextraktes auf Bienen im wesentlichen proportional dem Rotenongehalt, ähnliches beobachteten Fischer und Nitsche[7]) an Kiefernspinner- und Seidenraupen.

Demgegenüber fanden Jones, Gersdorff, Gooden, Campbell und Sullivan[8]) Azetonextrakt mit nur 25% Rotenon gegen Moskitolarven ebenso giftig wie Rotenon selbst. Auch Ginsburg, Schmitt und Granett[9]) meinen, daß der Rotenongehalt allein kein Kriterium für die Toxizität von Derris ist.

---

[1]) Davidson, W. M., The relative value as contact insecticides of some constituents of Derris. Journ. econ. Entom. **23**, 1930, 877—879.

[2]) Vgl. Darley, M. M.

[3]) Shepard, H. H. and Campbell, F. L., The relative toxicity of Rotenone and some related compounds as stomach insecticides. Journ. econ. Entom. **25**, 1932, 142—144.

[4]) Haller, H. L., u. Schaffer, P. S., Rotenon. 28. Darstellung von Dihydrorotenon. Journ. Ind. and Engin. Chemistry. **25**, 1933, 983; Chem. Ztrbl. 1934, I, 2933.

[5]) Takei, S., Miyajima, Sh., u. Ono, M., Über Rotenon, den wirksamen Bestandteil der Derriswurzel XI. Rotenonharz. Ber. d. Dtsch. Chem. Ges. **66**, 1933, 1826—1833.

[6]) Ginsburg, J.M., Schmitt, J. B., A comparision between rotenone and pyrethrins as contact insecticides. Journ. econ. Entom. **25**, 1932, 918—922.

[7]) Fischer, W., und Nitsche, G., Methode zur Prüfung von Pflanzenschutzmitteln. IX. Die Brauchbarkeit einiger Schnellmethoden zur chemischen Prüfung von Derrisextrakten und ihr Vergleich mit der biologischen Prüfung derselben Extrakte an Kiefern- und Seidenspinnerraupen. Mitt. B. R. A. Heft 50, 1935, 57—78.

[8]) Jones, H. A., Gersdorff, W. A., Gooden, E. L., Campbell, F. L., and Sullivan, W. N., Loss in toxicity of deposits of rotenone and related materials exposed to light. Journ. econ. Entom. **26**, 1933, 451—470.

[9]) Granett, P., Derris insecticides. I u. II. Agr. Exp. Stat. New Jersey. Bull. **576**, 1934,

Die Wirkung auf Stubenfliegen läßt sich nach Jones und Smith[1]) durch die folgenden analytischen Werte errechnen: bei Derris: Rotenongehalt + (rotenonfreies CCl_4-Extrakt mal 0,5), bei Cubé: Rotenongehalt + (rotenonfreies Restharz mal 0,4). Hiernach sind die Restharze höchstens halb so wirksam wie Rotenon selbst.

Erkennt man die Ergebnisse von Davidson sowie Shepard und Campbell (s. oben) an, so bleibt zur Erklärung derartig hoher Wirkungen von rotenonfreiem Harz wie in den Versuchen von Jones und Ginsburg entweder die Annahme besonderer physikalischer Umstände oder die eines noch nicht isolierten hochwirksamen Inhaltstoffes der Droge. Cahn und Boam haben neuerdings einen solchen Stoff (Sumatrol genannt) isoliert, von dem sie erklären, daß er außer Rotenon der einzig wirksame Bestandteil des Derrisharzes sei.[2]) Die toxikologische Seite des Derrisproblems scheint aber damit noch nicht gelöst zu sein.

Ohne insektizide Wirkung ist jedenfalls die vollständig z. B. mit Azeton extrahierte Derriswurzel.[3])

5. Anwendung der Derrisgifte

Derris wird meist als Kontaktgift gegen saugende und beißende Insekten (Blattläuse, Raupen und Afterraupen, Käfer, Fliegen (auch Dasselfliege), Reblaus an Setzreben usw.) und Spinnmilben angewandt; gute Ergebnisse liegen in Deutschland besonders gegen Raupen der Traubenwickler und der Kümmelmotte sowie gegen Erdflöhe vor.

Die Derrisstäubemittel enthalten feine Mahlungen der Derriswurzel mit Kaolin, Kieselgur, Mehl usw. als Streckmittel. Nach einem englischen Patent versetzt man 150 g Kieselgur oder einen anderen Trägerstoff auch mit einem Ätherauszug von 25—50 g Derriswurzel, trocknet die Mischung, versetzt mit 45 g $MgCO_3$ und je 2 g Schwefel und Harz und pulverisiert.

Die Herstellung von Spritzbrühen erfolgt in Niederländisch-Indien durch einhalbstündiges Vermahlen der Derriswurzel mit der sechsfachen Menge Wasser, Abgießen und Abpressen der Flüssigkeit und darauf folgende Verdünnung dieser Lösung 1 : 50. Bei Aufbewahrung wird die Stammflüssigkeit mit 0,5 % Formalin versetzt. Bei dieser Bereitung gehen nur etwa 58 % der wirksamen Bestandteile in Lösung. Bis zu 80 % werden erhalten bei fünfmal wiederholtem Ausziehen des Pulvers mit der $2\frac{1}{2}$fachen Menge Wasser.[4]) Nach Münder[5]) erhält man eine brauchbare Spritzbrühe gegen beißende und saugende Insekten durch Auflösen von $\frac{1}{2}$ kg Seife in 100 l Wasser und darauf folgende Verteilung von 1 kg feinstem Derrispulver.[6]) Jones und Davidson schlagen als Suspensionsmittel Saponin, Gummi, Bentonit, Kieselgur vor.

---

[1]) Jones, H. A., u. Smith, C. M., Derris und Cubé. Annähernde chem. Bestimmung ihrer Giftigkeit. Soap. **12**, 1936, Nr. 6; Ref. Chem. Ztrbl. 1936, II, 2602.

[2]) Cahn, R. S., and Boam, J. J., The constituents of derris resin. Journ. Soc. chem. Ind. **54**, 1935, Trans. 42—45; Chem. Ztrbl. 1935, II, 109.

[3]) Ginsburg, J. M., and Granett, P., Derris insecticides I u. II. Agr. Exp. Stat. New Jersey Bull. **576**, 1934.

[4]) Kolon. Inst. te Amsterdam, Mededeeling 26, Afdeeling Handelsmuseum 1929, Nr. 5. 91 A.

[5]) Insektenvertilgungsmittel, Augsburg 1929.

[6]) Jones, H. A., and Davidson, W. M., Preparations containing rotenone for use as insecticides. 1. Aqueous suspensions. Journ. econ. Entom. **24**, 1931, 244—257.

Zur Erleichterung der Anwendung von Derris im Pflanzenschutz stellt man in Amerika Extrakte durch 24stündiges Mazerieren grob gemahlenen Derrispulvers mit Azeton, Benzol, Äther, Chlorkohlenwasserstoffen im Gegenstrom im großen her. Aus reinem Rotenon bereitet man zuerst eine 4%ige Azetonlösung und gießt diese in Wasser, so daß 1 g Rotenon auf 200—300 l spritzfertige Brühe kommen.[1])

6. Haltbarkeit und Haltbarmachung der Derrismittel

Nach Jones und Davidson[2]) ist der Wirkungsrückgang von Azeton- und alkoholischen Rotenonlösungen in beschränkter Zeit unmerklich, stark in den anfangs vorgeschlagenen Pyridin- und Azeton-Tanninlösungen. Daß aus Extrakten bereitete spritzfertige Suspensionen zuweilen nicht so wirksam sind wie wässerige Auszüge aus frisch mazerierten Wurzeln, hängt mit der nicht vollkommenen Lagerbeständigkeit der ersten zusammen. Die Abnahme der Giftigkeit in Derrispräparaten ist wahrscheinlich auf Oxydation des Rotenons zu Dehydrorotenon zurückzuführen[3]), ein Vorgang, der an der Gelbfärbung der Flüssigkeiten und Ausscheidung gelber kristallinischer Substanz zu erkennen ist.[4]) Daß Licht und Sauerstoff auf Derrispräparate und Derrisbeläge innerhalb weniger Tage einen stark zersetzenden und die Toxizität größtenteils vernichtenden Einfluß ausüben, zeigten Tattersfield und Roark; ferner Newcomer, Hough, Lathrop, sowie Jones, Gersdorff, Gooden, Campbell und Sullivan.[5]) Nach den letzten Autoren zeigt sich die Lichtempfindlichkeit der Präparate nicht bei Abwesenheit von Sauerstoff. Mischung mit Lampenruß vermindert die Lichtempfindlichkeit erheblich. Bei Versuchen Turners[6]) behielt Derris auf Blättern, die Sonne und Regen nicht ausgesetzt waren, seine Giftigkeit 19 Tage lang.

Durch längeres Kochen, ferner durch Einwirkung saurer, vor allem aber alkalischer Agentien wird die toxische Wirkung von Rotenonlösungen ebenfalls herabgesetzt. Nach Takei[7]) wird Rotenon schon in sehr schwach alkalischer alkoholischer Lösung bei Luftzutritt innerhalb 10—40 Minuten in zwei Oxydationsprodukte Rotenolon I und II übergeführt, worauf die schnelle Wirkungsabnahme von Derrisextrakten in alkalischen Suspensionen beruhen soll. In Versuchen von Shepard[8]) zersetzten sich Rotenonsuspensionen 1 : 10000 in dest.

---

[1]) Der Tropenpflanzer **34**, 1931, 964.

[2]) Jones, H. A., and Davidson, W. M., Preparations containing rotenone for use as insecticides. 1. Aqueous suspensions. Journ. econ. Entom. **24**, 1931, 244—257.

[3]) Jones, H. A., and Haller, H. L., The „yellow compounds" resulting from the decomposition of Rotenone in solution. Journ. Am. Chem. Soc. **53**, 1931, 2320—2324.

[4]) Gersdorff, W. A., A study of toxicity of Toxicarol, Deguelin and Tephrosin using the gold fish as a test animal. Am. Chem. Soc. **53**, 1931, 1897—1901; Tattersfield, F., and Roark, W. A., The chemical properties of *derris elliptica* (Tuba root). Ann. appl. Biol. **10**, 1923, 1—17.

[5]) Jones, H. A., Gersdorff, W. A., Gooden, E. L., Campbell, F. L., and Sullivan, W. N., Loss in toxicity of deposits of rotenone and related materials exposed to light. Journ. econ. Entom. **26**, 1933, 451.

[6]) Turner, N., Notes on Rotenone as an insecticide. Journ. econ. Entom. **25**, 1932, 1228 bis 1237.

[7]) Takei, S., Miyajima, Sh., u. Ono, M., Über Rotenon, den wirksamen Bestandteil der Derriswurzel. X. Oxydation und Reduktion des Rotenons in schwach alkalischer Lösung. Ber. d. D. Chem. Ges. **66**, 1933, 479—483.

[8]) Shepard, H. H., The relative Toxicity of rotenone and nicotine to *Aphis rumicis L.* and mosquito larvae. Journ. econ. Entom. **24**, 1931, 725—731.

Wasser, 0,01 n NaOH, 0,01 n H_2SO_4, 1% Saponin, 0,3% Seife bei wochenlangem Stehen in gewissem Umfange, die NaOH-Lösung aber am stärksten. Nach 8 Tagen war hier nur noch die halbe Wirkung vorhanden. Turner sowie Gater[1]) geben an, daß sich Rotenon mit Seifenlösung in wenigen Tagen oder Wochen zersetzt, auch wenn es in Öllösung emulgiert ist.

Jones und Davidson empfehlen deshalb zur Erhaltung genügend beständiger wässeriger Suspensionen Zugabe von Leim, Saponin oder Bentonit, einem tonartigen, mit Wasser stark aufquellenden Material, Turner sulfonierte Öle oder Milchpulver. Compton[2]) zur Steigerung der Wirksamkeit Zugabe von mineralölsulfosaurem Salz. Auch Tannin wurde vorgeschlagen[3]), weil es gleichzeitig vor Oxydation schützen soll. Nach Richardson[4]) benötigen Rotenon und Derrisbrühen zur Bekämpfung der roten Spinne Zusätze von 0,25% ölsaurem Kali auf 0,02% Rotenon.

Unbegrenzt haltbar sind allein trockene und trocken gelagerte Derriswurzelpulver.

Derrisextrakte werden auch in Mineralölen angewendet. Nach Murphy und Peet[5]) sinkt die Wirksamkeit der Insektizide mit zunehmender Viskosität der als Lösungsmittel dienenden Petroleumdestillate. Häufig trifft man neuerdings Kombinationen von Derris und Pyrethrum, gelegentlich auch solche, die außerdem noch Nikotin enthalten.

β) Pyrethrum

1. Bedeutung von Pyrethrum

Pyrethrum, schon seit über 100 Jahren als Insektenpulver zur Ungezieferbekämpfung verwendet, ist eines der ältesten und bekanntesten Schädlingsbekämpfungsmittel. Der jährliche Verbrauch in Rußland betrug 1818 schon 200000 Pfund. Nach Glasford[6]) 1930 verbraucht USA. sechs Siebentel der Weltproduktion. Als Haupterzeugungsländer sind heute Japan, Italien, Jugoslawien und Rußland zu nennen. Anbauversuche sind in USA.[7]), Argentinien, Australien, Madagaskar und Südafrika in Angriff genommen, einzelne Anbauversuche im kleinen in Frankreich, Deutschland, Österreich, Algerien, Schweiz und England.

Die Weltproduktion wird in „Orto frutticultura italiana" Mai 1933 für 1931 mit 12320000 Pfund (5600000 kg),

für 1932 mit 16000000 Pfund (7300000 kg)

angegeben. USA. führte allein im ersten Halbjahr 1932 ein:

aus Japan 5287100 Pfund,
aus Italien 310700 Pfund,
aus Jugoslawien 2100 Pfund.

---

[1]) Turner, N., Notes on Rotenone as an insecticide. Journ. econ. Entom. **25**, 1933, 1228 bis 1237 sowie Gater, B. A. R., Investigations of „Tuba" (Derris). Malayan Agr. Journ. **13**, 1925, 312—329.

[2]) Compton, C. C., Red spider control in greenhouses. Journ. econ. Entom. **24**, 1931, 1094 bis 1097.

[3]) Journ. econ. Entom. **24**, 1931, 244.

[4]) Richardson, H. H., A preliminary study of the insecticidal efficiency of the Pyrethrins, Nicotine and Rotenone against the greenhouse red spider mite *(Tetranychus telarius L.)* Journ. econ. Entom. **25**, 1932, 592—599.

[5]) Murphy, D. F., u. Peet, C. H., Über die Wirkung von Insektiziden. Soap. **10**, 1934, 95—103; Chem. Ztrbl. 1934, I, 2184.

[6]) Glasford, J., The economics of Pyrethrum. Journ. econ. Entom. **23**, 1930, 874.

[7]) Sievers, A. F., Experiments on Pyrethrum culture in the Unites States. U. S. Dept. Agric. Div. of Drug animal. Plants 1931; Mc. Donnell, C. S., Roark, R. C., Le Forge, F. B., u. Keenan, G. L., Insect Powder. U. S. Dept. Agric. Dept. Bull. **824**, 1926.

In Europa ist Jugoslawien das wichtigste Anbaugebiet. Es liefert ein Zehntel der Weltproduktion, und zwar Material von besonders hoher Güte. Interessante Einzelheiten über den Anbau in Dalmatien gibt Hartzell[1]).

Vgl. auch den Sammelbericht von Mann. Der Rückgang der Kulturen in der Schweiz mahnt zur Vorsicht hinsichtlich des auch in Deutschland versuchten Anbaues.[2])

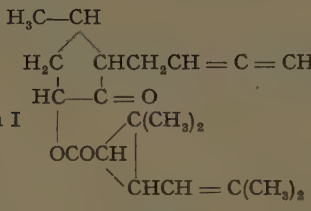
Die Literatur über Anbau, Gewinnung, Extraktion, Anwendung, Chemie und Wirkung von Pyrethrum, Lagerfähigkeit der Präparate usw., ist sehr umfangreich; es sei daher nur auf die Zusammenfassungen von Gnadinger, Martin, Feytaud, Sprengel und Saling verwiesen.[3])

Je nach dem Ursprungsland unterscheidet man das wirksamere „dalmatinische" Insektenpulver (aus Blütenköpfen von *Chrysanthemum (Pyrethrum) cinerariifolium)* und das „persische" oder „kaukasische" Insektenpulver (aus Blütenköpfen von *Chrysanthemum (Pyrethrum) roseum* und *carneum*).

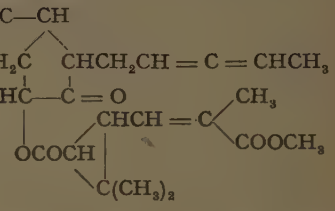
2. Chemie des Pyrethrums

Als giftige Stoffe des Pyrethrums stellten Staudinger und Ruzicka[4]) zwei in wechselndem, oft in nahezu gleichem Verhältnis vorhandene Ester eines Ketonalkohols Pyrethrolon mit zwei Säuren, der Chrysanthemum-mono- und Chrysanthemum-dicarbonsäure, fest, die sie Pyrethrin I und Pyrethrin II nannten.

Pyrethrin I



Pyrethrin II



Pyrethrin I ist farblos, von glyzerinartiger Beschaffenheit, zeigt schwachen Geruch und siedet bei 145—150° bei 0,125 mm Druck, $[\alpha]_D^{19}$ in Äther = — 18,9°; Smp. des Semicarbazons 117—119°; Pyrethrin II, ein zähes, gelbes Öl, siedet auch im abs. Vak. nicht unzersetzt, $[\alpha]_D^{19}$ in Äther = + 27°; Smp. des Semikarbazons 56—59°; beide sind wasserunlöslich und nicht flüchtig.

---

[1]) Hartzell, A., A visit to Pyrethrin fields of Dalmatia. Journ. econ. Entom. **26**, 1933, 583; Mann, D., Pyrethrin, Rotenon und Nikotin. Seifensieder-Zeitung **62**, 1935, 185.

[2]) Spr., Einige Bemerkungen zum Anbau von Pyrethrum. Anz. f. Schädlingskunde. 1933, Heft 9, 119—120; Geßner, Der Anbau von Pyrethrum. Weinbau u. Kellerwirtschaft **12**, 1933, 190—191.

[3]) Gnadinger, C. B., Pyrethrum Flowers. Mc Laughlin Gormly King Co., Minneapolis (Minnesota) 1933; Martin, H., The scientific principles of plant protection. Edw. Arnold & Co., London 1936; Feytaud, J., Le pyrèthre. Revue de zool. agric. **23**, 1924, 238—243; ders., Le savon-pyrèthre. ibid. **23**, 1924, 142—145; Sprengel, L., Gegenwärtiger Stand der Kenntnisse über Pyrethrum als Insektengift. Anz. f. Schädlingskunde. **10**, 1934, 1—7, 14—21, 111—116; Saling, Th., Über das wirksame Prinzip von Pyrethruminsektenpulver und eine neue biol. Methodik ihrer Wertbestimmung. Ztschr. f. Desinf. u. Gesundheitswesen **20**, 1928, Heft 3.

[4]) Staudinger, H. und Ruzicka, L., Insekten tötende Stoffe. 1—10. Helv. Chim. Acta **7**, 1924, 177—201, 202—259, 377—458.

Nicht zu verwechseln sind diese Pyrethrine mit dem „Pyrethrin" aus Radix Pyrethri *(Anacyclus Pyr.)*, Smp. 45°, welches n-Undecadiensäure-isobutylamid ist. Weitere Inhaltstoffe von *Chrysanthemum cinerariifolium* sind das physiologisch unwirksame Pyrethrosin, farblose, in Wasser unlösliche, in Petroläther schwerlösliche Kristalle vom Smp. 188—189°, das neutrale Chrysanthin, $C_{10}H_{13}O_3$, Smp. 200°, $[\alpha]_D^{20} = -30°$, das neutrale Chrysanthen, $C_{18}H_{35}O$, Smp. 80°, inaktiv[1]) und, nach einzelnen Autoren[2]) Pyrethrolon, Öl vom Sdp. $_{0,1}$: 110—112°, Semicarbazon Smp. 196°, Methylpyrethrolon sowie die beiden genannten Chrysanthemumsäuren. Die vier letzten Stoffe scheinen aber in der Regel nur in sehr untergeordneten Mengen frei vorzukommen; Staudinger und Ruzicka sowie Gnadinger und Corl[3]) fanden jedenfalls keine nennenswerten Mengen der beiden Ketone in den Blüten.

Die Reindarstellung der beiden Pyrethrine nach Staudinger und Ruzicka ist kostspielig, mühselig und zeitraubend. Wilcoxon und Hartzell[4]) ist es aber auf rein physikalischem Wege gelungen, aus rohem Blütenextrakt reine Mischungen der Pyrethrine ohne sonstige Begleitstoffe zu erhalten. Sie erzielten dies durch Fraktionierung zwischen 80%igem Methanol und Petroläther und fanden auch, daß sich das Mengenverhältnis der beiden Pyrethrine in den verschiedenen Fraktionen weitgehend verschiebt. Völlige Isolierung des einen oder anderen Pyrethrins gelang so zwar nicht, doch konnte eine Mischung aus nur 2,8% Pyr. I. und 92,6% Pyr. II auf der einen, eine solche aus 43,6% Pyr. I und 57,1% Pyr. II auf der anderen Seite erzielt werden.

3. Vorkommen der Pyrethrine

Die Pyrethrine sind Bestandteile der Blütenköpfe der oben genannten Chrysanthemumarten. Der Pyrethringehalt der Blüten ist von der Art der Pflanzen, den klimatischen und Bodenverhältnissen, von der Erntezeit und der Behandlung der Blüten während des Versandes und der Lagerung abhängig. Durch künstliche Düngung mit Kalkstickstoff, $(NH_4)_2SO_4$, KCl, K_2SO_4, Thomasmehl und Superphosphat ließ sich die Qualität des Pyrethrums nicht beeinflussen.[5])

Nach Mc Donnell und Mitarbeitern[6]) enthalten die Achenen (Karpelle, Schließfrüchte) am meisten Pyrethrin, die Blütenböden mehr Pyrethrin als die äußeren Blütenteile. Die Annahme, daß geschlossene Blüten mehr Pyrethrin enthalten als offene, ist nach Mc Donnell darauf zurückzuführen, daß reife Blüten die Achenen beim Bewegen verhältnismäßig leicht verlieren können. Im Hinblick hierauf und den Umstand, daß die größte Ausbeute nach Reife der Achenen erreicht wird, erntet man nach Mc Donnell am besten dann, wenn die Blüten so

---

[1]) Chou, T. Q., u. Chu, J. H., Chrysanthin und Chrysanthen kristalline, neutrale Prinzipe aus *Chrysanthemum cinerariaefolium*. Chin. Journ. Physiol. **8**, 1934, 167—170; Chem. Ztrbl. 1935, I, 418.

[2]) Ripert, J., Sur un nouveau procédé d'analyse des produits contenant des extraits de pyrèthre. I. Ann. Falsific. Fraudes **24**, 1931, 325, 580; **28**, 1935, 27—38.

[3]) Gnadinger, C. B., u. Corl, C. S., Untersuchungen über Pyrethrumblüten. V. Die Gegenwart von Pyrethrolon und Methylpyrethrolon in der Blüte. Journ. Am. Chem. Soc. **55**, 1933, 1218—1223.

[4]) Wilcoxon, F., Hartzell, A., Some factors affecting the efficiency of contact insecticides. 2. Further chemical and toxicological studies of Pyrethrum. Contrib. Boyce Thompson Inst. **5**, 1933, 115 bis 127.

[5]) Ripert, J., Rückblick über die Frage der Pyrethrumpflanzen. Ann. Falsific. Fraudes **25**, 1932, 395—409.

[6]) Mc Donnell, C. C., and Mitarbeiter, Relative insecticidal value of commercial grades of Pyrethrum. U. S. Dep. Agr. Bull. **824**, 1926; Bull. **198**, 1930.

reif sind, daß die Achenen nicht leicht verloren gehen können. Dabei ist freilich zu beachten, daß es unmöglich ist, alle Blüten im gleichen Entwicklungszustand zu ernten. Darauf ist wohl auch die Feststellung von Mc Donnell[1]) zurückzuführen, daß Pyrethrumproben gleicher Handelsware verschiedenen Gehalt an wirksamer Substanz aufweisen können. Beschattung der Pflanzen während der Sammelzeit vermindert übrigens den Gehalt.[2])

Pyrethrumblüten enthalten gewöhnlich 0,4—0,6, zuweilen auch bis zu 1,2% Pyrethrin[3]), nach Martin und Tattersfield[4]) (sowie Gnadinger, Evans und Corl) sogar bis über 2%, während minderwertige Stengelpulver nur 0,04—0,1% Pyrethrin aufweisen.

4. Beständigkeit der Pyrethrine

Ein Nachteil der Pyrethrumpräparate ist die leichte Zersetzbarkeit ihrer Pyrethrine.

Gnadinger und Corl[5]) prüften den Einfluß der Lagerung auf Pyrethrumblüten. Sie stellten Verluste von 30—44% Pyrethrin bei einjähriger Lagerung gemahlener Pyrethrumblüten und auch Verluste beim Lagern von Pyrethrum in verlöteten und evakuierten Zinnbüchsen fest. Nach Tattersfield und Hobson treten[6]) bei dünner Lagerung von Blüten und Pyrethrumpulver schon nach 14 Tagen wesentliche Verluste wirksamer Substanz ein, nicht dagegen in geschlossenen Behältern. Besonders verlustbringend ist Feuchtlagerung des Materials. Die auf der Einwirkung von Luft und Licht beruhenden Verluste können nach Tattersfield[7]) durch Zusatz von Antioxydantien wie Brenzkatechin, Resorzin, Hydrochinon, Pyrogallol, Gerbsäure verringert werden. Lagerungstemperaturen von — 2 bis — 5° verhindern die Pyrethrinabnahme sechs Monate lang.[8]) Kerosenextrakte von Pyrethrum scheinen unverändert haltbar zu sein.[9])

5. Verfälschungen der Pyrethrumpulver

Pyrethrum unterliegt sehr oft Verfälschungen[10]), wozu zahlreiche Zusätze pflanzlicher oder mineralischer Art dienen, z. B. Pyrethrumstengelpulver, Kurkuma, Gelbholz, Aloe, Anispulver, Sägemehl, Ocker, Chromgelb, Bariumchromat.

---

[1]) Mc Donnell, C. C., Relative insecticidal value of commercial grades of Pyrethrum. U. S. Dep. Agr. Tech. Bull. **198**, 1930, 10.

[2]) Gnadinger, C. B., Evans, L E., u. Corl, C. S., Pyrethrumversuche in Kolorado. I. Vorläufiger Bericht über die Faktoren, welche den Pyrethringehalt beeinflussen. Agric. Exp. Stat. Colorado Bull. **401**, 1933,; Chem. Ztrbl. 1934, II, 1359.

[3]) Gnadinger, C. B., u. Corl, C. S., Untersuchungen über Pyrethrumblüten. 1. Die quantitative Bestimmung der wirksamen Eigenschaften. Journ. Am. Chem. Soc. **51**, 1929, 3054 bis 3064.

[4]) Martin, J. T., and Tattersfield, F., The evaluation of Pyrethrum flowers *(Chrysanthemum cineraefolium)*. Journ. Agric. Sci. **21**, 1931, 115—135.

[5]) Gnadinger, C. B., u. Corl, C. S., Einfluß der Lagerung auf die Pyrethrumblüten. Ind. and Engin. Chemistry **24**, 1932, 901—903.

[6]) Tattersfield, F., and Hobson, R. P., Extracts of Pyrethrum: permanence of toxicity and stability of emulsions. Ann. appl. Biol. **18**, 1931, 203—243.

[7]) Tattersfield, F., The loss of toxicity of Pyrethrum dusts on exposure to air and light. Journ. agric. Sci. **22**, 1932, 396—417; ders., and Martin, J. T., The loss of activity of Pyrethrum II. **24**, 1934, 598—626.

[8]) Gnadinger, C. B., Evans, L. E., u. Corl, C. S., Pyrethrumversuche in Kolorado. I. Vorläufiger Bericht über die Faktoren, welche den Pyrethringehalt beeinflussen. Agr. Exp. Stat. Colorado Bull. **401**, 1933,; Chem. Ztrbl. 1934, II, 1359.

[9]) Richardson, H. H., Research on kerosene extracts of Pyrethrum. Journ. econ. Entom. **24**, 1931, 763—764.

[10]) Gnadinger, C. B., s. S. 516, Fußnote 3; Saling, Th., s. S. 516, Fußnote 3.

Die Fälschungen lassen sich oft nur schwer nachweisen. Mit Petroläther können durchschnittlich etwa 5%, gewöhnlich 10—25% Pyrethrine enthaltende Extraktstoffe (Oleoresin) gewonnen werden, mit Äthylendichlorid etwa 8% Extrakt mit etwa 9% Pyrethrinen

6. Standardisierung von Pyrethrumpulvern

In Jugoslawien bestehen Beschaffenheitsvorschriften für Pyrethrum.[1])

Danach ist bei der Ausfuhr von Pyrethrum die Beifügung der Bezeichnung „Dalmatian Pyrethrum" unzulässig:

1. wenn die Ware eine Beimengung von mehr als 1% fremder Stoffe enthält,
2. wenn die Ware mehr als 3% natürlich angewachsener Blumenstiele enthält,
3. wenn die Ware weniger als 0,8% Pyrethrin enthält,
4. wenn die Ware aus früheren Jahren stammt oder mit der Ware früherer Jahre vermischt ist.

Die Bezeichnung „Pyrethrum" ist unzulässig,

1. wenn die Ware mehr als 2% fremder Beimischungen enthält,
2. wenn die Ware mehr als 5% natürlich angewachsener Blumenstiele enthält,
3. wenn die Ware weniger als 0,5% Pyrethrin enthält.

Pyrethrum darf bei einem Gehalt von mindestens 0,9% Pyrethrinen die Bezeichnung „Superprima", bei 0,7% „Prima", bei 0,5% keine andere Bezeichnung tragen. Der Pyrethringehalt wird nach Gnadinger und Corl festgestellt.

7. Anwendung von Pyrethrum und Herstellung von Pyrethrummitteln

Pyrethrum benutzt man zum Spritzen und Stäuben gegen Läuse, Raupen, Blattwanzen, Zikaden, auch gegen Heu- und Sauerwurm. Als Spritzmittel ist das aus 1—1,5 kg Pyrethrum, 3 kg Schmierseife und 100 l Wasser bestehende Dufoursche Mittel zu nennen. Seife soll den Wirkungswert der Pyrethrine um das Vierfache steigern.[2])

Auch handelsüblichem 33%igem Wasserglas, 0,04% in den Brühen, werden Wirkungssteigerungen zugesprochen. Zum Stäuben sind Mischungen (z. B. 1 : 3) mit Gips, Mehl, Schwefel, Asche, Staub im Gebrauch. In den letzten Jahren wurden besonders in USA. und England mit organischen Lösungsmitteln gewonnene Pyrethrumauszüge gehandelt. Auch in Deutschland befaßt man sich neuerdings mit der Herstellung flüssiger und auch pulverförmiger Präparate.

Zum Extrahieren des Pyrethrums dienen Alkohol, Azeton, Äthylendichlorid, Trichloräthylen, Kerosin, Petroläther, Benzol und Glykolderivate. Nach Neu[3]) betrugen die Extraktmengen getrockneter Blüten bei Verwendung von Methanol 22,71%, Spiritus 20,55%, Trichloräthylen 11,9%, Azeton 10,54%, Benzol 8,45%, Äthylazetat 8,31%, Chloroform 7,86%, Tetrachlorkohlenstoff 5,09%, Petroläther 4,91%, Äther 4,29%. Die großen Unterschiede sind auf Pflanzenstoffe verschiedenster Art zurückzuführen, die je nach dem Lösungsmittel in wechselnder Menge mitextrahiert werden. Die Pyrethrine löst bereits Petroläther quantitativ aus den Blüten. Mit einer Reihe weiterer Extraktionsmittel arbeiteten Gersdorff und Davidson.[4]) Hinsichtlich des bestgeeigneten Lösungsmittels bestehen je nach den leiten-

[1]) Erlaß d. Ministers f. Handel u. Industrie u. d. Ministers f. Landwirtsch. II. Nr. 8748 vom 28. 3. 1934.

[2]) Badertscher, A. E., The effect of soap on the toxicity of a pyrethrum product known as „red-arrow". Journ. econ, Entom. **24**, 1931, 268—277.

[3]) Neu, R., Beitrag zur Bestimmung der Pyrethrumextrakte und zur Verwertung in wässeriger Lösung. Seifensieder-Ztg. **59**, 1933, 790; Chem. Ztrbl. 1933, I, 1192.

[4]) Gersdorff, W. A., u. Davidson, W. M., Neue Lösungsmittel für die wirksamen Bestandteile von Pyrethrum. Ind. and Engin. Chemistry **21**, 1929, 1251—1253; Chem. Ztrbl. 1930, I, 1201.

den Gesichtspunkten verschiedene Meinungen. Nach Walker[1]) sollen Alkohol, Azeton und Äthylendichlorid dem Petroläther und Benzol vorzuziehen sein; Gersdorff und Davidson empfehlen denaturierten Alkohol, Mann[2]) Äthylenchlorid.

Dieses halten auch Gnadinger und Corl[3]), die eine Beschreibung der Fabrikation konzentrierter Pyrethrumextrakte geben, für das beste Extraktionsmittel. Benzol hat nach ihnen den Nachteil zu großer Giftigkeit, Alkohol und Azeton geben grüne, nur teilweise in Kerosin lösliche Extrakte, CCl_4 und andere Chlorverbindungen zersetzen sich bei Gegenwart von Feuchtigkeit in der Hitze, Petroläther ist feuergefährlich und schwer wiederzugewinnen.

Nach Tattersfield und Hobson[4]) sind alkoholische und Petroleumextrakte, auch solche mit Emulgatoren, viele Monate haltbar. Erstere geben ohne weiteres beständige wässerige Emulsionen, während letztere Emulgierungsmittel enthalten müssen, z. B. Türkischrotöl oder das in England bekannte Agral W. B. mit Ammoniakzusatz. Nach Walker[5]) hängt die Haltbarkeit seifenhaltiger Präparate von der Alkalität der zugesetzten Seife ab; ein Präparat mit $p_H = 9{,}5$ behielt einen Monat lang seine Wirksamkeit, während ein ähnliches Präparat mit $p_H = 12$ die gesamte Toxizität schon nach 12 Stunden verloren hatte.

Badertscher[6]) fand bei einem Pyrethrummittel, das 40% konzentrierten Extrakt und 30% Kali-Kokosnußöl-Seife enthielt, keine wesentliche Abnahme der Wirkung auch nach dreijähriger Lagerung. Roark[7]) lehnt jedoch die Kombination von Seife und anderen alkalischen Stoffen, wie Schwefelkalk und Kalk mit Pyrethrum ab. Als Netz- und Schwebemittel empfiehlt er Saponin und sulfoniertes Petroleum.

8. Giftwirkung der Pyrethrine

Die Art der Giftwirkung der Pyrethrine ist neuerdings von Saling, Kemper, Buchmann, Hartzell, Gößwald und besonders eingehend von Klinger bearbeitet.[8]) Als Nervengifte rufen die Pyrethrine rasch aufeinanderfolgende

---

[1]) Walker, H. G., Insecticidal value of certain pyrethrum extracts. Virginia Truck. Stat. Bull. **75**, 1931, 943—971.

[2]) Mann, D., Die technische Herstellung von Pyrethrumextrakten. Chem. Ztg. **58**, 1934, 401.

[3]) Gnadinger, C. B., u. Corl, C. S., Herstellung von konzentrierten Pyrethrumextrakten. Ind. and Engin. Chemistry **24**, 1932, 988—999.

[4]) Tattersfield, F., and Hobson, R. P., Extracts of pyrethrum: permanence of toxicity and stability of emulsions. Ann. Appl. Biol. **18**, 1931, 203—243.

[5]) Walker, H. G., Insecticidal value of certain Pyrethrum extracts. Virginia Truck Stat. Bull. **75**, 1931, 943—971.

[6]) Badertscher, A. E., The effect of soap on the toxicity of a pyrethrum product known as „red-arrow". Journ. econ. Entom. **24**, 1931, 268—277.

[7]) Roark, R. C., Pyrethrum and soap, a chemically incompatible mixture. Journ. econ. Entom. **23**, 1930, 460.

[8]) Klinger, H., Die insektizide Wirkung der Pyrethrum- und Derrisgifte und ihre Abhängigkeit vom Insektenkörper. Arb. phys. ang. Ent. Berlin-Dahlem **3**, 1936, 49—69, 115 bis 151; Saling, Th., Über das wirksame Prinzip von Pyrethruminsektenpulvern und eine neue biol. Methodik ihrer Wertbestimmung. Ztschr. Desinf. u. Gesundheitsw. **20**, 1928, 33—42; Kemper, H., Versuche über die Wirkung von Pyrethrumblütenpulvern auf Tiere verschiedener Klassen mit besonderer Berücksichtigung der wasserbewohnenden Arten. Ztschr. f. Gesundheitstechnik u. Städtehygiene **25**, 1933, 149—164; Buchmann, W., Untersuchungen über die physiol. Wirkung von Pyrethruminsektenpulvern auf Fliegenlarven. Ztschr. Desinf. **21**, 1929, 3; Gößwald, K., Die Wirkung des Kontaktgiftes Pyrethrum auf Forstschädlinge unter Einfluß von ökologischen Außenfaktoren. Ztschr. angew. Entom. **20**, 1934, 489—530; Hartzell, A., Histopathology of insect nerve lesions caused by insecticides. Contrib. Boyce Thomps. Inst. **6**, 1934, 211—213.

Krankheitssymptome — Latenzzeit, Hinsiechen und Tod — hervor. Klinger und Hartzell konnten eine Veränderung der Ganglienzellen nachweisen. Nach Klinger hängt die oft nach Art oder Alter und Entwicklungsstadium verschiedene Giftempfindlichkeit weitgehend von der Kutikula und ihrer Permeabilität, von der Beschaffenheit des Nervensystems und den Hautsinnesorganen ab; das Zusammenwirken und die Verkoppelung der morphologisch-anatomischen und physiologischen Faktoren bestimmen die Giftempfindlichkeit bzw. die artspezifische Resistenz des betreffenden Tieres. Nach Gößwald und Klinger sind die Außenbedingungen (besonders Temperatur) für die Giftwirkung wichtig.

Pyrethrum ruft bereits in feinster Verteilung bei Berührung mit den Insekten die charakteristischen Vergiftungserscheinungen hervor. Über den Giftwert der Pyrethrine I und II besteht noch keine völlige Klarheit.

Das erste hält man teils für zehnmal[1]), teils für nur zweimal giftiger als Pyrethrin II, teils auch beide für etwa gleich giftig.[2]) Die höhere Wirksamkeit des Pyrethrin I scheint aber heute außer Frage zu stehen; endgültig zu klären wäre nur noch das genaue Zahlenverhältnis.

Ob die wirksamen Substanzen des Pyrethrums mit den beiden Verbindungen restlos erfaßt sind, ist für die Praxis eine Frage von untergeordneter Bedeutung. Vielleicht sind bei eventuellen Wirkungsunterschieden trotz gleichen Pyrethringehaltes eher physikalische als chemische Ursachen maßgebend. Die sehr unterschiedliche Empfindlichkeit der Insektenarten gegen Pyrethrine ist natürlich wohl zu berücksichtigen. Saling[3]) fand, daß zur Tötung von Stubenfliegen 0,0003 mg, zur Tötung amerikanischer Schaben 0,02—0,024 mg Pyrethrin (Gemisch beider Verbindungen) genügen. Für Bienen[4]) ist Pyrethrum an sich giftig, doch dürfte es, sachgemäß angewandt, kaum eine Gefahr für diese bedeuten.

Warmblütern[5]) gegenüber ist Pyrethrin in den zur Schädlingsbekämpfung

---

[1]) Tattersfield, F., Hobson, R P., and Gimingham, C. T., Pyrethrin I and II. Their insecticidal value and estimation in Pyrethrum *(Chrysanthemum cinerariaefolium)*. 1 and 2, 433—437. Journ. Agric. Sci. **19**, 1929, 2, 266—296, 433—437; vgl. Tattersfield, F., and Martin, J. T., The loss of activity of Pyrethrum II. Journ. Agr. Sci. **24**, 1934, 598—626; Wilcoxon, F., and Hartzell, A., Some factors affecting the efficiency of contact insecticides. 3. Further chemical and toxicological studies of pyrethrum. Contrib. fr. Boyce Thompson Inst. **5**, 1933, 115—127; dies., (Die aktiven Prinzipien von Pyrethrum, ihre Wirkung auf Insekten.) Soap. **9**, 1933, Nr. 5, 85—87, 99—100.

[2]) Staudinger, H., u. Ruzicka, L., Insektentötende Stoffe. Helv. Chim. Acta. **7**, 1924, 377—458; Gnadinger, C. B., u. Corl, C. S., (Untersuchungen über Pyrethrumblüten. 2. Die Beziehung zwischen der Reife und dem Pyrethrumgehalt. 4. Die relative Giftigkeit der Pyrethrine I u. II.) Journ. Am. Chem. Soc. **52**, 1930, 680—684, 3300—3307.

[3]) Saling, Th., Über das wirksame Prinzip von Pyrethruminsektenpulvern und einer neuen biologischen Methodik ihrer Wertbestimmung. Ztschr. f. Desinf. u. Gesundheitswesen **20**, 1928, 33—42.

[4]) Speyer, W., Vermeidung von Nachteilen für die deutsche Bienenzucht bei der Bekämpfung der Obstschädlinge. 2. Aufl der Bienenweide. Verl. Leipziger Bienenzeitung 1934. Böttcher, F. K., Die Wirkung der chemischen Schädlingsbekämpfung auf die Bienenzucht. Anz. f. Schädlingskunde. **13**, 1937, 105—114, 121—126.

[5]) Saling, Th., s. S. 520; Gnadinger, C. B., s. S. 516; Shimkin, M. B., and Anderson, H. H., Acutes toxicities of Rotenone and mixed Pyrethrins in Mammals. Proc. Soc. exp. Biol. Med. **34**, 1936, 135—138.

angewandten Konzentrationen ungefährlich. Größere Gaben können allerdings auch bei Menschen Kopfschmerzen, Brechneigung, Kolik und auf der Haut, soweit Pyrethrumauszüge in Frage kommen, Ekzeme hervorrufen.

Das nicht selten beobachtete Versagen der Präparate wird man auf geringen Pyrethringehalt, unsachgemäße Lagerung der Rohstoffe, fehlerhafte Herstellung oder zu geringe Lagerfestigkeit der Präparate zurückführen müssen.

γ Quassia

1. Bedeutung von Quassia

Quassiaholz ist ein altes Hausmittel, das bereits um 1800 in Deutschland zur Bereitung fliegentötender Mittel verwandt wurde. Seine erste Anwendung gegen Aphiden in USA.[1]) erfolgte schon 1855, in England[2]) wurde es 1884 gegen Hopfenblattlaus sehr empfohlen. Trotzdem hat es, da es in seiner insektiziden Wirkung dem Nikotin bei weitem nicht gleich kommt, kaum Bedeutung erlangt und war fast in Vergessenheit geraten, bis 1935 seine Brauchbarkeit gegen Pflaumensägewespe[3]) entdeckt wurde. Immerhin war es 1934 in Italien[4]) noch in einer Menge von 714 t Quassiaholz und 28 t Quassiaextrakt als Insektizid benutzt worden. Seine einzigartige Brauchbarkeit zur Bekämpfung der Pflaumensägewespe wird ihm eine große, wenn auch sehr spezialisierte Verwendung sichern.

2. Vorkommen und Gewinnung

Quassia ist ein hellgelbes, stark bitter schmeckendes, in Form von Spänen im Handel befindliches Holz der zu den Simarubazeen gehörenden Holzgewächse *Picrasma (Picraena) excelsa* (Jamaica Quassia) und *Quassia amara* (Surinam Quassia). Holz und Rinde dieser Pflanzen enthalten als wirksame Bestandteile bis zu 0,1% Quassin, ferner Quassol, Pikrasmine und andere Stoffe. Quassin ist der Dimethylester der Quassiasäure $C_{28}H_{38}O_6(COOH)_2$, FP. 210°, eine in Wasser schwer lösliche, dagegen in Laugen und auch Seifenlösungen lösliche Verbindung. Massute[5]) isolierte aus *Quassia amara* vier verschiedene, aus *Picraena excelsa* zwei dem Quassin nahestehende Bitterstoffe.

Nach Mc Indoo und Sievers[6]) laugt man das Holz am besten 24 Stunden mit kalter Seifenlösung, 2,2% Späne auf 0,15% Fischölseife, aus. Je feiner das Holz zerkleinert ist, um so mehr wirksame Substanz geht in Lösung. Für die Herstellung von Quassia-Seifenbrühen bestehen weitere zahlreiche Vorschriften.[7])

---

[1]) Metcalf, C. L., zit. S. 495, Fußnote 3.

[2]) Martin, H., zit. S. 382, Fußnote 8.

[3]) Thiem, H., Über eine erfolgreiche Bekämpfung der Pflaumensägewespe. Obst- und Gemüsebau **82**, 1936, 59—60.

[4]) Peters, G., Chemie und Toxikologie der Schädlingsbekämpfung. Ferd. Encke, Stuttgart 1936.

[5]) Massute, F., Beitrag zur Kenntnis der chemischen Bestandteile von *Quassia amara L.* und *Picraena excelsa Linds.* Arch. Pharm. **228**, 1890, 147—171; Chem. Ztrbl. 1890, I, 866.

[6]) Mc. Indoo, N. E., and Sievers, A. F., Quassia extract as a contact insecticide. Journ. of Agric. Res. **10**, 1917, 497—531 (48 Lit.-Zitate).

[7]) Trappmann, W., Erprobte Mittel gegen tierische Schädlinge. Flugbl. Nr. 46 der Biol. Reichsanst. 18. Aufl. Mai 1937.

Nach Thiem[1]) läßt man 3 kg Quassiaspäne in etwa 30 l Wasser mehrere Stunden einweichen, 1 Stunde kochen, seiht den Auszug durch, setzt Schmierseifenlösung ($^1/_4$ kg in 10 l heißem Wasser gelöst) zu und ergänzt die Mischung auf 100 l Spritzbrühe.

3. Anwendung von Quassia

Anwendung findet Quassiabrühe, meist unter Zusatz von Seife als Quassiaseifenbrühe, zur Bekämpfung saugender Insekten, vornehmlich von Blattläusen. Für Raupen und andere beißende Insekten reicht die insektizide Wirkung nicht aus. Eine besondere Anwendung hat es gegen Pflaumensägewespe gefunden, wo es die schlüpfenden Larven gut abtötet. Ältere Literaturangaben zeigen, daß es auch als Giftköder gegen Fliegen und gegen Eingeweidewürmer angewendt wurde.

4. Giftwirkung von Quassia

Die insektizide Wirkung wurde von Mc Indoo und Sievers als eine Nervengiftwirkung erklärt, die ähnlich dem Nikotin wirkt, oft allerdings ohne ein deutliches Exzitationsstadium zu bewirken. Die Schädlinge siechen — ähnlich wie bei Derrisgiften — langsam dahin. Die Giftwirkung gegen Pflaumensägewespe beschreibt Thiem dahingehend, daß neben der Abtötung der Eier die Larven beim und nach dem Schlüpfen unter Schockwirkung und Lähmung zugrundegehen, und daß auch Junglarven, die an mit Quassia behandelten Früchten fressen, noch vergiftet werden.

Wenn Quassia auch, in größerer Menge genommen, Tauben stark schädigen und bei Menschen — falsch angewandt — Blässe, Pupillenstarre, niedrigen Puls, schwache Atmung, Erbrechen und Bewußtlosigkeit hervorrufen kann, so ist es doch in den zur Schädlingsbekämpfung angewandten Konzentrationen völlig ungefährlich.

Als Nachteil ist zu vermerken, daß wegen des stark wechselnden Gehaltes des Ausgangsmaterials an wirksamen Bestandteilen die selbst hergestellten Brühen oft uneinheitlich und in der Wirkung unzuverlässig sind. Auch ist die Frage, wieweit Quassiahandelspräparate durch Zusätze bei längerer Lagerung unwirksam werden, noch offen.

δ Meerzwiebel

1. Bedeutung der Meerzwiebel

Die Meerzwiebel war schon als Heil- und Schädlingsbekämpfungsmittel im Altertum den Griechen und Römern und wahrscheinlich auch den Arabern und Ägyptern bekannt und wurde von ihnen auch benutzt. Im Mittelalter in Vergessenheit geraten, wurde sie von G. von Smieten 1750 wieder in die Medizin eingeführt.[2]) Wegen ihrer guten, für Nagetiere spezifischen Giftwirkung und

[1]) Thiem, H., Erfolgreiche Bekämpfung der Pflaumensägewespe mit Quassia. Die kranke Pflanze **14**, 1937, 59—65; Parker, W. B., Quassin as a contact insecticide. U. S. Dept. Agric. Bull. **165**, 1914.

[2]) Schander, R., u. Götze, G., Über Ratten und Rattenbekämpfung. Ztrbl. f. Bakteriol. II. Abt. **81**, 1930, 261—284, 335—367, 481—501.

ihrer weitgehenden Ungefährlichkeit für Menschen und Haustiere kommt ihr als Rattenbekämpfungsmittel große Bedeutung zu. Aus diesem Grunde wird sie zur Rattenbekämpfung an den von Großstädten durchgeführten Rattengroßkampftagen oft ausschließlich empfohlen oder vorgeschrieben.

2. Art und Vorkommen der Meerzwiebel

Die Meerzwiebel *(Bulbus scillae,* engl.: Spuill-Red Sea leck, franz.: scille maritime, Oignons de Mare*)* ist eine bis 2,5 kg schwere, bis 30 cm im Durchmesser messende, kugelige bis birnenförmige Zwiebel des in den Mittelmeerländern heimischen, mannshohen Liliengewächses *Urginea (Scilla) maritima.* Die vornehmlich in Algier, Kalabrien und Sizilien vorkommende rote Varietät ist giftiger als die oft fast unwirksame, in Griechenland und Malta häufige weißfleischige Varietät.

3. Wirksame Bestandteile der Meerzwiebel

Als wirksame Bestandteile sind von Merck 1879 folgende Giftstoffe isoliert worden: Scillipikrin (ein gelbes, amorphes hygroskopisches, leicht in Wasser lösliches, als schwaches Herzgift wirkendes Pulver), Scillatoxin (ein amorpher, zimmtbrauner, alkohollöslicher, äther- und wasserunlöslicher als starkes Herzgift wirkender Körper) und Scillin (ein hellgelber, kristallinischer, schwer in Äther, leicht in Alkohol löslicher, nicht als Herzgift wirkender Körper). Diese Stoffe, die noch nicht als einheitliche Verbindungen angesehen wurden, finden sich, neben anderen, in der Fachliteratur[1]) oft angegeben. Neuerdings gelang es Stoll[2]) aus der Meerzwiebel folgende Glykoside zu isolieren: Das Scillaren A, $C_{37}H_{54}O_{13}$ (Smp. 270°, $[\alpha]_D^{20} = -73{,}8°$ in 1—3%igen Lösungen in 75%igem Alkohol) läßt sich spalten in das „Genin" Scillaridin A, $C_{25}H_{32}O_3$, 1 Mol Glukose und 1 Mol Rhamnose. In den Meerzwiebeln kommt ein Enzym, die Scillarinase, vor, die Scillarin ebenfalls leicht spaltet. Hierbei bleibt das Genin jedoch mit der Rhamnose verbunden. Die chemische Konstitution des Scillaridins ist noch keineswegs aufgeklärt. Der zweite der herzaktiven Stoffe ist das Scillaren B, ein weißes Pulver.

Zur technischen Reindarstellung der herzaktiven Glykoside vgl. Chem. Fabr. vorm. Sandoz (DRP. 448536).[3])

Weiter sind in der Meerzwiebel verschiedene Fruktosane (Scillin, Sinistrin) von verschiedenem Linksdrehungsvermögen vorhanden, deren Menge nach Colin und Chaudun[4]) mit dem Vegetationszyklus wechselt.

---

[1]) Koller, R., Das Rattenbuch. Hannover 1932; Saling, Th., Rattenbüchlein. Deleiter, Dresden 1928; Schander, R., u. Götze, G., s. S. 523.

[2]) Stoll, A., Suter, E., Kreis, W., Bussemaker, B. B., u. Hofmann, A., Die herzaktiven Substanzen der Meerzwiebel. Scillaren A. Helv. Chim. Acta **16**, 1933, 703, 1049; Stoll, A., Über Scilla- und Digitalisglukoside. Pharm. Acta Helv. **9**, 1934, 145.

[3]) Chem. Fabr. vorm. Saudoz, D. R. P. 448 536; Chem. Ztrbl. 1927, II, 1866.

[4]) Colin, H., u. Chaudun, A., Das („Scillin" der *Scilla maritima* und das Fruktosid der *Scilla nutans.*) Bull. Soc. Chim. viol. **15**, 1933, 1520—1526; Chem. Ztrbl. 1934, II, 447.

4. Anwendung der Meerzwiebel

Anwendung findet die Meerzwiebel als Nagetier-, insbesondere als Rattenbekämpfungsmittel. Die Meerzwiebel wird entweder frisch fein gehackt und mit den verschiedensten Nahrungs- und Lockspeisen (Fleisch, Fisch, Fett, Käse, Mehl, Eigelb, Anisöl, Fenchelöl usw.) zu Giftködern verarbeitet oder als fertig bezogene Extrakte auf Brotscheiben geträufelt oder als Pasten auf Brot gestrichen ausgelegt, oder als Pulver mit Speisen zu Ködern hergerichtet. Für die Herstellung geeigneter Giftköder bestehen sehr viele Vorschriften.[1])

5. Giftwirkung der Meerzwiebel

Die in der Meerzwiebel enthaltenden Glykoside wirken digitalis-ähnlich, zeigen also starke Herz- und Nierenschädigungen, sie bedingen Darm- und Nierenentzündungen und Herzlähmung.[2]) Die Tiere zeigen Erbrechen, Zittern, Krämpfe, Mattigkeit, Atembeschleunigung, Pulsverlangsamung, Lähmungen, Atemnot und Herzlähmung. Da die Annahme des Giftes durch die Ratten gut ist, wird meist eine ausreichende Menge aufgenommen, so daß die Tiere meist nach wenigen Stunden, oft allerdings auch unter großen Qualen erst nach mehreren Tagen eingehen. Als letale Dosen werden nach Koller 1—2 g der Meerzwiebelpräparate oder 5—10 g der frischen Meerzwiebel für mittelschwere Ratten angegeben. Schander und Götze[3]) fanden 0,2 g frischer Zwiebel oder 0,085 g trockene, pulverisierte Zwiebel je 100 g Körpergewicht als tötlich; nach ihren Ergebnissen muß der Giftgehalt der Köder 5—10% betragen, er darf aber 15% nicht überschreiten, da größere Mengen Abschreckung und Erbrechen verursachen. Gegen Mensch und Haustiere sind Meerzwiebel und Meerzwiebelpräparate durchaus nicht ungiftig. Die Dosis toxica und letalis werden nach Schander und Götze mit folgenden Zahlen deutlich gemacht:

	Dosis toxica	Dosis letalis
Pferd	0,2	—
Katze	0,25	0,2
Hund	0,4	1,5
Ratte	1,5	1,5
Kaninchen	3,0	3,5
Meerschweinchen . .	5,0	6,0

Die Giftigkeit ist für andere Warmblüter also nicht geringer als für Ratten. Wenn trotzdem die Meerzwiebel für Mensch und Haustiere weitgehend ungefährlich ist, so liegt das in der für Ratten nicht bestehenden abschreckenden Wirkung der Meerzwiebel. Immerhin liegen in der Literatur einige Ausnahmefälle vor,

[1]) Koller, R., Saling, Th., Schander, R., u. Götze, G., s. S. 385, Fußnote 6; Reichsgesundheitsamt, Die Bekämpfung der Ratten und Hausmäuse. Merkblatt. 4. Aufl. Berlin 1930, Verl. Springer; Neumark, E., u. Heck, H., Über Rattenvertilgungsmittel. Ztrbl. f. Bakteriol. I. Abt. **87**, 1921, 39; Lustig, A., Zur Bekämpfung der Rattenplage. Die Prüfung des Rattengiftes. Ztrbl. f. Bakteriol. II. Abt. **65**, 1925, 307.

[2]) Lewin, L., Gifte und Vergiftungen. Berlin 1929.

[3]) Schander, R., Götze, G., Koller, R., u. Saling, Th., s. S. 385, Fußnote 6.

bei denen Haustiere (Schweine) Meerzwiebelpräparate gefressen haben und unter rotlaufähnlichen Krankheitserscheinungen eingegangen sein sollen.

Die Giftigkeit der Meerzwiebel für den Menschen kennt man aus medizinalen Vergiftungen, in denen zu stark wirkende Extrakte und Meerzwiebelsirup gegeben wurden. Die Symptome: Kratzen im Halse, Übelkeit, Erbrechen, Kolik, Durchfall, Blutharnen; Koma und Konvulsionen führen zum Tode.

Für die Giftwirkung ist die Lagerbeständigkeit der Präparate von Bedeutung. Frische Zwiebeln an trockenen Orten oder in Sand eingebettet, bleiben lange frisch. Meerzwiebelpulver sind beschränkt haltbar, gekocht nur 2 bis 3 Wochen. Nach Schander und Götze waren Pulver in gut schließender Büchse nach 15 Monaten kaum verändert, in schlecht schließender Büchse nur halb wirksam. Durch längeres Erhitzen über 100° C wird die Wirksamkeit zerstört. Feuchte Konserven waren nach 1 Jahr nur noch zu 33% wirksam, alkoholische Auszüge sind unbrauchbar, wässerige wenig toxisch. Zur Konservierung von Meerzwiebelpreßsaft empfehlen Schander und Götze Zusatz von Phenol oder 0,5% Salizylsäure, die die Aufnahme durch die Ratten nicht hindern sollen.

7. Alkohole, Ketone, Säuren, Ester, organische Schwefelverbindungen, Furane, Farbstoffe

Tert. Butylalkohol, $(CH_3)_3 \cdot C \cdot OH$, Smp. 25,5°, Sdp. 83° wurde im Gemisch mit CCl_4 als nicht entflammbares Vergasungsmittel in USA. patentiert.[1])

Azetonöle sind die Produkte der trockenen Destillation von technisch essigsaurem Kalk und stellen verwickelte Gemische zahlreicher Ketone vor. Nach Abtrennung des Azetons und Methyläthylketons verbleiben „leichtes oder weißes Azetonöl", Sdp. 70—120° und „schweres oder gelbes" Sdp. 120—250°, die in den höheren Anteilen nur Ringketone enthalten.

Azetonöle dienen vielfach als Holzkonservierungsmittel. Als Insektizid benutzt man sie zur Bekämpfung von Blutläusen und anderen Insekten.[2]) Chloriertes Azetonöl mit weniger als 10% gebundenem Chlor wurde für Pflanzenschutzzwecke patentiert.[3])

Essigsäure, $CH_3 \cdot COOH$, wasserlösliche, stechend riechende Flüssigkeit vom Smp. 16,7° und 118°. Wasserfrei auch Eisessig genannt. Essigsäure ist nach Bokorny[4]) 1% siedend bei 1—2 Minuten langer Tauchzeit zur Samendesinfektion von Gerste, Linsen, Kressen geeignet. Die von Wisniewsky[5]) in Wilna festgestellte Brauchbarkeit 2, 3 und 4% Essigsäure gegen Hirsebrand bei nachfolgender Kalkhydratbehandlung der Samen gilt nach Köck[6]) nicht für Getreidesorten wegen damit verursachter beträchtlicher Keimschädigungen des Korns. Essigsäure 1—1,2% als Bodendesinfiziens, 25 l je qm, verhindert nach Doran[7]) den Befall der 7—14 Tage nach der Bodenbehandlung zu setzenden Pflanzen mit Pilz- und Bakterienkrankheiten.

---

[1]) A. P. 1920026; Chem. Ztrbl. 1933, II, 3910.

[2]) Wedekind, E., Chemie und Pharmakologie der modernen Schädlingsbekämpfungsmittel Mitt. Forstwirtsch. Forstwissensch. **1**, 1930, 595.

[3]) D. R. P. 540813.

[4]) Bokorny, Th., Einige orientierende Versuche über die Behandlung der Samen mit Giften zu Zwecken der Desinfektion. Biochem. Ztschr. **62**, 1914, 58.

[5]) Wisniewsky, P., Der Einfluß der Essigsäure auf die Bekämpfung des Hirsebrandes *(ustilago panici miliacei)* und auf die Keimfähigkeit der Hirsekörner. Ref. Chem. Ztrbl. 1929, II, 1964.

[6]) Köck, G., Essig als Saatgutbeizmittel? Fortschr. d. Landw. **7**, 1932, 226—227.

[7]) Doran, W. L., Acetic acid as a soil disinfectant. Journ. Agr. Res. **36**, 1928, 269—280.

Über Naphthensäuren und Naphthenseifen vgl. Naphthali.[1]) Chemische Einzelheiten über Naphthensäuren im Kap. Netzmittel, S. 535.

Harzsäuren, die chemisch noch nicht völlig klargestellten, kompliziert zusammengesetzten Bestandteile der Harzöle (Destillate aus Harzen wie Fichtenharz) bilden mit Alkalien und Ammoniak die sog. Harzölseifen. Diese dienen als Insektizide meist nur im Gemisch mit gewöhnlichen Seifen. Harzölseifen, die neben Seife natürliche Harze oder Harzöle oder künstliche Harze enthalten, sind in zahlreichen Präparaten im Handel und werden vorwiegend gegen Blattläuse und Raupen benutzt. Harzsäuren sind auch Bestandteile vieler Raupenleime. Vgl. darüber S. 529.

Barrit[2]) bereitet eine gegen schwarze Schildläuse auf Citrus wirksame Harzölseife durch Erhitzen von 3 Teilen Rizinusöl mit 1 Teil Harz bis zum Auflösen der letzten und Eingießen der Mischung in 50 Teile Wasser mit 1 Teil starkem NH_3. „Pineol soluble", die „dritte Fraktion" der Fichtenöldestillation, verwendet Headlee[3]) in teilweise verseiftem Zustand mit Zusätzen wie p-Nitrochlorbenzol (0,23 kg auf 1,14 l) und p-Dichloridbenzol 0,45 kg auf 1,14 l verdünnt mit Wasser 1 : 1 als Pinselmittel gegen Obstmaden.

Salizylsäure, o-Oxybenzoesäure, $C_6H_4(OH)COOH$, farblose Nadeln vom Smp. 155°, in 400 Teilen Wasser löslich, fanden Hermann und Neiger[4]) in 0,05%iger wässeriger Lösung gegen *Tilletia tritici* gut wirksam, weniger dagegen die Salze der Salizylsäure mit Ausnahme des Cu-Salzes.

Die höheren Fettsäuren halten Tattersfield und Gimingham[5]) als Insektizide für wichtig. Ihre Toxizität nimmt bis zu den 12- und 13-Karbonsäuren (Laurin- und Tridekansäure) zu und verschwindet wieder von der 14-Säure (Myristinsäure) ab. Die Na- und NH_4-Salze sind weniger giftig als die Säuren. Den höchsten insektiziden Wert aller untersuchten Säuren hatte die Undecylensäure, toxisch wirkte auch die Ölsäure im Gegensatz zur Stearinsäure.

Die Salze der höheren Fettsäuren heißen Seifen. Als Insektizidseife dienten in 0,5—2% Lösungen oder 2—3% Seife und 3—6 % Spiritus enthaltenden Spiritusseifenlösungen gegen Blattläuse aller Art, als Fungizid (0,15%) in Mischung mit den üblichen Brühen gegen Graufäule der Trauben. Wie weit die für freie Säuren von Siegler und Popenoe sowie Tattersfield und Gimingham beschriebenen Verhältnisse für Seifen maßgebend sind, ist zweifelhaft. Nach den letzten Autoren sind die Natriumsalze der besonders insektiziden Säuren viel weniger insecticid, als die entsprechenden freien Säuren, während der Unterschied sich bei Ammoniumsalzen weniger zeigt.

An *Popillia japonica* untersuchten van der Meulen und van Leeuwen[6]) die Wirkung der Kali- und Natronseifen zahlreicher Öle, wobei sich erstaunliche Unterschiede ergaben. Für die Kaliseifen nahm die Wirkung in der Reihenfolge ab:

---

[1]) Naphthali, M., Naphthensäuren und Naphthensulfosäuren. Fettchem. Umschau **40**, 1934, 149—151, 176—179. 219—223; Chem. Ztrbl. 1934 I, 3417.

[2]) Barrit, N. W., A new spray for scale-insects on citrus in Egypt. Bull. Ent. Res. **20**, 1929, 44.

[3]) Headlee, J. T., An operation in practical control of codling moth in a heavily infested district — third and final report. Journ. econ. Entom. **22**, 1929, 89—97.

[4]) Hermann, S., u. Neiger, R., Untersuchungen über die fungizide Wirkung von Salizylsäure und Salizylsäureverbindungen auf *Tilletia tritici*. Ztrbl. Bakter. Parasitenkunde, Abt. II, **90**, 258.

[5]) Tattersfield, F., u. Gimingham, C. T., Journ. Soc. chem. Ind. **46**, T 368—372.

[6]) van der Meulen, P. A., and van Leeuwen, E. R., A study on the insecticidal properties of soaps against the Japanese beetle. Journ. econ. Entom. **22**, 1929, 812.

Palmöl, Rindertalg, Kokosnußöl, Hammeltalg, Kakaobutter, Schweineschmalz, Baumwollsamenöl, Sojabohnenöl, Maisöl, Ölsäure, Olivenöl, Leinöl, Japanwachs, Biberöl, Rüböl, Walfischöl, Kabeljauleberöl.

Reifeverzögerungen bei Verwendung von Seife in Verbindung mit Nikotin und Kupferkalkbrühe sind nach großen Parallelversuchen an verschiedenen Weinbauinstituten bei Benutzung der jetzt üblichen Mengen von 0,15—0,2% Schmierseife nicht zu befürchten. Weder Leinölschmierseife, noch Harzölseife noch Kottonölschmierseife haben bei den Versuchen Reifeverzögerungen hervorgerufen. Die früher beobachtete Reifeverzögerung im Weinbau wird darauf zurückgeführt, daß früher wesentlich höhere Schmierseifemengen, 0,5% und mehr, genommen wurden, und daß vielleicht auch die Tabakextrakte früher schädliche Füllstoffe enthielten. In diesen Fällen könnte nach Zillig[1]) die reifeverzögernde Wirkung durch eine allzu dichte, Atmung und Assimilation erschwerende, Umhüllung der grünen Rebteilchen mit Spritzbrühe hervorgerufen werden.

Die insektizide und fungizide Wirkung der Seifenlösungen ist durch mehrere Faktoren bedingt, hauptsächlich aber durch die Ätzwirkung der in verdünnten Lösungen vorhandenen alkalischen fettsauren Salze und weiter auf die starke Benetzungsfähigkeit und zugleich leichte Absetzbarkeit der dadurch mechanische Verstopfungen an lebenswichtigen Organen der Schädlinge bewirkenden sauren Salze der Lösungen.

Von Estern der niederen Fettsäuren kommen für die Schädlingsbekämpfung in erster Linie Methyl- und Äthylester der Ameisensäure, Essigsäure und Cyanameisensäure in Frage.

Methylformiat, Ameisensäuremethylester, $H \cdot COOCH_3$, farblose, angenehm riechende Flüssigkeit vom Sdp. 32°, ist ein für Menschen verhältnismäßig harmloses Begasungsmittel, das neuerdings auch zur Durchgasung von Getreidesilos viel verwendet wird.[2]) Es ist brennbar, aber im Gemisch mit Luft nicht explosiv, ferner unschädlich für Lebensmittel, Getreide, Farben.

Cyanameisensäuremethylester, Cyankohlensäuremethylester, $CN \cdot COOCH_3$, Sdp. 97°, D = 1,08, Litergewicht des Dampfes 3,53 g, und Cyanameisensäureäthylester, $CN \cdot COOC_2H_5$, Sdp. 116°, D = 1,014, Litergewicht des Dampfes 4,12 g, aus Chlorameisensäureester und NaCN erhältlich, wurden mit einem als Reizstoff dienenden Zusatz von 10% Chlorameisenester als vorzügliches, die Blausäure übertreffendes Begasungsmittel verwandt. Die Ester dienten im Weltkriege als Kampfstoffe.

Ester aromatischer Oxykarbonsäuren und auch gewisse Benzoesäureester, besitzen erhebliche insektizide Wirkung.[3])

Fette Öle sind (im Gegensatz zu anderen, z. B. den ätherischen und den Mineralölen) die flüssigen Glyzerinester der höheren Fettsäuren (Glyzeride, Triglyzeride). Da sie von den (festen) Fetten nur durch den Aggregatzustand unterschieden sind, läßt sich eine scharfe Grenze zwischen Fetten und Ölen nicht ziehen. Man unterscheidet die sehr zahlreichen pflanzlichen fetten Öle und (weniger zahlreiche) tierische Öle. Trane im weiteren Sinne sind die Öle der Seetiere, im engeren Sinne die der Seesäugetiere. Fische liefern Fischleber-

[1]) Zillig, H., Ein Zusatz von Nikotin und Schmierseife zu Kupferkalkbrühe in den üblichen Mengen wirkt nicht reifeverzögernd! Weinbau uno Kellerwirtschaft **11**, 1932, 59—64.

[2]) Frickhinger, H. W., Gase in der Schädlingsbekämpfung. Berlin 1933, S. 13—17.

[3]) Vgl. z. B. D. R. P. 610409; Chem. Ztrbl. 1935, II, 270; D. R. P. 616770; Chem. Ztrbl. 1935, II, 3287; Can. P. 334775; Chem. Ztrbl. 1935, II, 1596; A. P. 2000004; Chem. Ztrbl. 1935, II, 3696.

trane und Fischtrane (Fischöle, Fischkörperöle). Eine Beschreibung und chemische Kennzeichnung vieler technisch wichtiger Öle bringt Ullmann.[1])

Fette Öle sind die natürlichen Ausgangsmaterialien für Fettsäuren und ihre Seifen, werden aber auch selbst für verschiedene Zwecke im Pflanzenschutz benutzt. Emulsionen mit 1,7% Leinöl und 0,17% Schmierseife dienen nach Trappmann[2]) gegen Spinnmilben, mit 4,5% Leinöl und 0,56% Seife in USA. gegen Blutläuse, mit 0,5—1% Erdnußöl und 1,5% Kernseife nach Balachowsky[3]) gegen Blattläuse. Staniland[4]) hält Rüböl insektizid für geeigneter als Leinöl, weil dieses als trocknendes Öl zu schnell lackartig erstarrt.

Fungizide Eigenschaften spricht Martin[5]) pflanzlichen Ölen in folgenden Konzentrationen bei Zugabe von 0,5% Schmierseife zu: Baumwollsaatöl 0,25 bis 0,5%, Sesamöl 0,25—0,5%, Rapsöl 2% (nicht bei 1%) Olivenöl, 0,5% (nicht bei 0,25%), Pfirsichkernöl 0,5—1%, Rizinusöl 2—4%.

Mit Agral I (0,25%), einem besonderen, neutralen Emulgator, fanden Martin und Salmon[6]) Pflanzenöle in 0,5—1°iger Glyzeridkonzentration fungizid wirksam gegen Hopfenmehltau. Die Emulsionen waren jedoch für die Praxis nicht haltbar genug. Alkalische Emulgatoren erwiesen sich hier als ganz ungeeignet, Kupferkalkbrühe als Emulgator dagegen verwendbar.

Pflanzenöle, wie Terpentinöl, Rizinusöl, Leinöl, Rüböl, fettes Lorbeeröl, tierische Öle, wie Schweineschmalz, Tran, Talg, Harze, neben Teer- und Mineralölfraktionen sowie Rückständen davon (hochviskosen sirupdicken Naphthasätzen) dienen zur Bereitung von Raupenleim. Die wichtigsten Eigenschaften der Raupenleime sind ihre Klebefähigkeit und Fängigkeit. Nach Mayer[7]) soll bei Sonnenwärme, bei Kälte, bei trockener Luft und bei Regen Raupenleim während 3—5 Monaten stets butterweich bleiben. Nach Gleisberg[8]) ist zwischen gelbem bis dunkelgelbem und dunkelbraunem Raupenleim zu unterscheiden. Den ersten kommt eine wesentlich bessere Klebfähigkeit zu. Trappmann[9]) trennt in helle Raupenleime, die durch Auflösen von Harzen (Kolophonium, Fichtenharz, venezianischem Terpentin usw. in Ölen (Terpentinöl, Rizinusöl, Leinöl usw.) hergestellt werden; in helle bis helldunkle Raupenleime, die durch Zusammenschmelzen von Schmalz- und Fettresten mit öligen, wachsartigen oder auch harzigen Beimengungen entstehen, und in dunkle Raupenleime, die Teerprodukte (Steinkohlen-, Braunkohlen- oder Holzteer, Pech) als Hauptbestandteile enthalten. Er hebt die gute Fängigkeit der hellen Leime hervor, hält aber auch die dunklen Leime, sofern sie in dicker Schicht aufgetragen werden, für brauchbar. Eine Zusammenstellung über bekannte Rezepte und über Patentschriften für Raupenleime geben Gleisberg und Mentzel.[10])

---

[1]) Ullmann, F., Enzyklopädie d. techn. Chemie **5**, 1929, 225—249.

[2]) Trappmann, W., Erprobte Mittel geg. tierische Schädlinge. Flugblatt d. B.R.A. 165—169.

[3]) Balachowsky, A., (Über die insektizide Kraft von Emulsionen pflanzlicher Öle bei der Bekämpfung kulturfeindlicher Aphiden.) Bull. mat. grasses **15**, 1931, 274; Compt. rend. Ac. agric. France **17**, 1931, 676—682.

[4]) Staniland, L. N., Oil sprays for spring and summer use. Long Ashton. Ann. Rpt. **1926**, 78—81.

[5]) Martin, H., and Salmon, E. S., The fungicidal properties of certain spray fluids, 8. The fungicidal properties of mineral, tar and vegetable oils. J. agric. Sci. **21**, 1931, 638—658.

[6]) Martin, H., and Salmon, E. S., The fungicidal properties of certain spray fluids. X. Glyceride oils. Journ. agric. Sci. **23**, 1933, 228—251.

[7]) Mayer, H., Raupenleime. Der chemischtechnische Fabrikant, Beiblatt der Seifensieder-Ztg. **53**, 1926, 11—12; Chem. Ztrbl. 1926, II, 316.

[8]) Gleisberg, W., Bewährung von Raupenleimen. Dtsch. Obst- u. Gemüsebauztg. (Sondernr.) **70**, 1924, 154—155.

[9]) Trappmann, W., Schädlingsbekämpfung, 1927, 290—291. Bewährte Raupenleime s. Flugbl. 165—169 der Biol. Reichsanstalt.

[10]) Gleisberg, W., u. Mentzel, F., Zur Methode von Raupenleimprüfungen im Freilandversuch. Ztschr. f. Pflanzenkrankh. u. Pflanzensch. **41**, 1931, 481—518.

Kolophonium, ein je nach der Reinheit fast farbloses bis tiefbraunschwarzes Harz vom Smp. 90—100°, Sp. Gew. 1,07—1,09, mit dem Hauptbestandteile Abietinsäure, $C_{19}H_{29} \cdot COOH$ ist die Grundlage einiger Raupenleime und, in Spiritus gelöst, durch die Klebrigkeit des Rückstandes als Blutlausmittel geeignet.

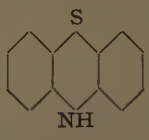
Das bei Baumveredelungen zu verwendende Baumwachs besteht hauptsächlich aus Fichtenharz, Fett und Pflanzenölen. Man unterscheidet zwischen warm- und kaltflüssigem Baumwachs. Handelssorten letzter Art hält Gaucher[1]) zuweilen für pflanzengefährlich. Gaucher benutzt warmflüssiges Wachs aus 76,5% gereinigtem Fichten- oder Tannenharz, 5% schwarzem Pech, 3% Hammeltalg, 5% Wachs, 10% fein gesiebter Holzasche, 0,5% rotem Ocker; kaltflüssiges aus den genannten Stoffen und etwa 20% Spiritus.

Thiocyanate, R · SCN, und Isothiocyanate, R · NCS, sind allem Anschein nach eine aussichtsreiche Gruppe unter den neueren Insektiziden. Aliphatische Thiocyanate sollen in der Wirkung auf Mehlkäfer Pyrethrum und Nikotin übertreffen.[2])

Der I. G. Farbenindustrie[3]) sind aromatische Schwefeläther mit Rhodanresten, der Schering A. G.[4]) aromatische Thiocyanate, ferner[5]) Rhodanketone patentiert. Über Nikotinylisothiocyanat vgl. Douglas und Forman.[6])

Vergleichende Untersuchungen über die insektizide Wirkung verschiedener Thiocyanate haben u. a. Wilcoxon und Hartzell[7]) sowie Bousquet, Salzberg und Dietz[8]) angestellt. Besonders hohe Wirksamkeit vor allem gegen rote Spinne kommt dem β-Butoxy-β'-thiocyandiäthyläther zu.[9]) In USA. sind Fertigpräparate aus aliphatischen Thiocyanaten bereits im Handel („Lethane").

Phenothiazin (Thiodiphenylamin) aus 1 Teil Diphenylamin und 2 Teilen Schwefel



bei 180° unter der katalytischen Wirkung von Jod leicht erhältlich, bildet hellgelbe, bei 180° schmelzende, in Wasser und organischen Mitteln schwer lösliche Kristalle. In verschiedentlichen Prüfungen[10]) hat es sich als sehr wirksames, dem Bleiarsenat zum Teil deutlich

---

[1]) Gaucher, N., Handbuch der Obstkultur. Parey Berlin, 1902, 105.

[2]) Ind. and Engin Chemistry **25**, 1933, 638.

[3]) D. R. P. 506085.

[4]) D. R. P. 548189.

[5]) D. R. P. 553856.

[6]) Douglas, J. B., u. Forman, L. E., (Nikotinyl-isothiocyanat u. einige seiner Derivate.) Journ. Am. Chem. Soc. **56**, 1934, 1609; Chem. Ztrbl. 1934, II, 2833.

[7]) Wilcoxon, F., and Hartzell, A., Organic thiocyanogen compounds as insecticides. Contr. Boyce Thompson Inst. **6**, 1934, Heft 3; **7**, 1935, Heft 1.

[8]) Bousquet, E. W., Salzberg, P. L., u. Dietz, H. F., (Neue Kontaktinsektizide aus Fettalkoholen). Ind. and Engin. Chemistry **27**, 1935, 1342—1344. Ref. chem. Ztrbl. 1936, I, 3392.

[9]) Murphy, D. F., Insecticidal activity of aliphatic thiocyanates III. Red spiders and mites. Journ. econ. Entom. **29**, 1936, 606—611.

[10]) Vgl. z. B. Campbell, F. L., Sullivan, W. N., Smith, L. E., and Haller, H. L., Insecticidal tests of synthetic organic compounds-Chiefly tests of sulfur compounds against Culicine mosquito larvae. Journ. econ. Entom. **27**, 1934, 1176—1185; Siegler, E. H., and Smith, L. E., Phenothiazine, a promising new insecticide. Journ. econ. Entom. **28**, 1935, 727—728; Hartzell, A. and Wilcoxon, F., Chemical and toxicological studies on organic thiocyanates. Contrib. Boyce Thompson Inst. **7**, 1935, 499; Thomas, C. A., Status of the tomato pin Worm *(Gnorimoschema lycoqersicella Busck)* in Pennsylvania. Journ. econ. Entom. **29**, 1936, 313—317; Smith, L. E., U. S. Dep. Agr., Bur. Ent. E **399**, 1937, 11 S.

überlegenes Insektizid erwiesen. Keines der geprüften Thiazinderivate erreichte die Wirksamkeit der Stammsubstanz. Auch Phenoxthin, das Sauerstoffanaloge. zeigte eine gegenüber dem Phenothiazin abgeschwächte Wirkung. Schon die Methylierung des Thiazins am Stickstoff beraubt die Verbindung fast gänzlich ihrer larviziden Wirksamkeit.

Leider steht eine gewisse Zersetzlichkeit des Phenothiazins seiner praktischen Verwendung etwas hinderlich im Wege. Die besonders im Sonnenlicht starke Oxydation ließ sich durch Antioxydantien (β-Naphthol oder Hydrochinon), Reduktionsmittel (Merkaptobenzthiazol) oder ultraviolettabsorbierende Stoffe (Michlers Keton) hintanhalten, was sich äußerlich durch Verhinderung des Schwarzwerdens bemerkbar macht. Am brauchbarsten war ein Zusatz von 5% β-Naphthol.[1])

Als fraßabschreckende, dabei völlig pflanzenunschädliche Stoffe von ausgezeichneter Wirkung erwiesen sich die Thiuramsulfide und -disulfide (R_2N-CS-S-CS-NR_2 bzw. R_2N-N-CS-S-S-CS-NR_2), von denen aliphatische, aromatische und heterozyklische Vertreter geprüft wurden. Am besten bewährten sich aliphatische, besonders Tetramethylverbindungen.[2])

Billiger als Thiuramsulfide lassen sich die ihnen nahe verwandten Dithiokarbaminate, R_2N-CS-SMe (Me = Metall oder organische Base, wie Piperidin oder Guanidin), herstellen. Die wirksamsten unter ihnen (anscheinend Ferri- und Cupridimethyldithiokarbaminat) erreichen allerdings nicht die Abschreckwirkung der besten Thiuramsulfide.

32verschiedene Furanderivate wurden von Gilman, Heckert, Hewlett und Dickey[3]) an Fliegen auf insektizide Wirkung geprüft. Zur Brauchbarkeit des Furfurols als Schädlingsbekämpfungsmittel vgl. The Quaker Oats Comp.[4])

Malachitgrün, Safranin, Brillantgrün und Kristallviolett erwiesen sich nach Campbell[5]) als starke Fraßgifte, die am besten mit Pb- und Ca-Arsenaten und Bentonit vermischt werden sollen.

Über die fungizide Wirkung verschiedener Farbstoffe berichtet Meyer.[6]) Die Heilung der Obstbäume von pilzlichen und bakteriellen Krankheiten durch Injektion von Farbstoffen wird teilweise für möglich gehalten, teilweise bestritten. Ein praktisch zu verwertendes Verfahren hat sich bis jetzt aus Untersuchungen darüber nicht entwickeln lassen.

Auf weitere mehr oder minder verwickelte organische Verbindungen, die in neuester Zeit als Pflanzenschutzmittel vorgeschlagen worden sind, kann hier nur noch kurz hingewiesen werden.[7]) Vgl. hierzu den Fortschrittsbericht von Neu[8]), und die zum Teil recht umfangreichen Untersuchungen von Guy[9]), Fink und Smith[10]), sowie Ginsburg und Cavallito.[11])

[1]) Guy, H. G., Investigation of organic compounds as insecticides. Bull. Del. agr. Exp. Stat. **206**, 1937, 60 S.

[2]) Guy, H., G., ebenda.

[3]) Gilmann, H., Heckert, L. C., Hewlett, A. P., and Dickey, J. B., The insecticidal action of some furan compounds. Jowa State Coll. Journ. Sci. **7**, 1933, 419—428; Chem. Ztrbl. 1933, II, 3126.

[4]) Chemic. Bull. **21**, 1934, 115.

[5]) Campbell, F. L., Preliminary experiments on the toxicity of certain coal tar dyes for the silkworm. Journ. econ. Entom. **25**, 1932, 905—913.

[6]) Meyer, A., (Über die Anwendung von Farbstoffen und verschiedenen organischen Substanzen im Kampfe gegen Pilzkrankheiten, besonders gegen den Rebenmehltau.) Rev. viticult. **77**, 1932, 117—120; Chim. et Ind. **28**, 1932, 263—266.

[7]) D. R. P. 580678; 583344; 597613; A. P. 1880404; 1894604; 1907493; 1928257; Ö. P. 125712; 130651; 134283; E. P. 377530; F. P. 746258; Can. P. 322923.

[8]) Neu, R., Über Fortschritte und gegenwärtigen Stand der Schädlingsbekämpfung mit chemischen Stoffen. Chem. Ztg. **59**, 1935, 333.

[9]) Guy, H. G., Investigation of organic compounds as insecticides. Bull. Del. agr. Exp. Stat. **206**, 1937, 60 S.

[10]) Fink, D. E., and Smith, D. L., Toxicity of certain azo compounds to mosquito larvae. Journ. econ. Entom. **29**, 1936, 804—805;

[11]) Ginsburg, J. M., and Cavallito, Ch. J., Arsenical substitutes II. Some relationship between molecular structure and toxicity of organic compounds to the silkworm, *Bombyx mori*. Journ. econ. Entom. **29**, 1936, 856—859.

III. Beistoffe

1. Netzmittel, Emulgatoren, Schutzkolloide, Haftstoffe

Die Stoffe dieser Gruppe sind physikalisch mit wenigen Ausnahmen (z. B. arabisch. Gummi) durch ihre oberflächenspannungserniedrigende, kapillar-aktive Wirkung gekennzeichnet. Sie haben als Netzmittel die Aufgabe, den Lösungen von Pflanzenschutzstoffen gutes Benetzungsvermögen auch an wasserabstoßenden fettigen, wachsigen, haarigen Oberflächen von Pflanzen und Tieren zu erteilen und dadurch gleichmäßigeres und länger andauerndes Haften der Flüssigkeit zu bewirken. Den Emulgatoren und Suspensionsmitteln kommt die Aufgabe zu, an sich unlösliche oder schwer lösliche Giftstoffe und Beistoffe in einem flüssigen Verdünnungsmittel, meistens Wasser, kolloidal löslich zu machen, d. h. ihnen hinreichende Schwebefähigkeit zu erteilen. Man spricht von Emulgatoren, wenn Flüssigkeiten kolloid verteilt werden sollen, von Suspensionsmitteln, wenn feste Teilchen zu längerem Schweben zu bringen sind. Da viele dieser Hilfsmittel selbst Kolloide sind und ihre Schutzwirkung eben diesem Umstande verdanken, spricht man auch von Schutzkolloiden. Sie sind durch die Fähigkeit ausgezeichnet, andere Kolloide, die an sich wenig widerstandsfähig gegen Elektrolyte sind, beständiger zu machen, also ihre Flockungstendenz zu verringern. Man kann sich ihre Wirkung ungefähr so vorstellen, daß die Teilchen wenig beständiger Suspensionen und Emulsionen von den Teilchen der sehr beständigen Schutzkolloide umhüllt und so stabilisiert werden. Viele dieser Stoffe müssen in doppeltem Sinne wirken, nämlich erstens als Verteilungs-(Emulsions- oder Suspensions-)mittel und zweitens noch als Netzmittel für die gesamte Lösung.

Oft haben die feinen festen Rückstände der Spritzmittel, die nach dem Eintrocknen auf Blatt- und sonstigen Oberflächen zurückbleiben, unter dem Einfluß von Wind und besonders Regen nicht genügende Haftfestigkeit und damit Dauerwirkung. Vielfach müssen den Spritzmitteln deshalb besondere Haftstoffe zugesetzt werden, welche die festen Teilchen des Spritzrückstandes förmlich auf dem bespritzen Gegenstand festzukleben haben. Hierfür sind naturgemäß in erster Linie Kolloide geeignet, die, einmal eingetrocknet, nur geringe Wasserlöslichkeit besitzen. Wegen ihrer kolloiden Natur dienen aber vielfach auch Netz- und Schwebemittel als Haftstoffe, so daß keine ausgesprochene Trennung zwischen Netzmitteln, Emulgatoren und Haftstoffen durchzuführen ist.

Allgemein läßt sich sagen, daß hauptsächlich typische Emulsionskolloide (lyophile Kolloide), die in den meisten Fällen stark solvatisierte Teilchen enthalten und oberflächenspannungserniedrigend wirken, als Schutzkolloide bzw. Schwebemittel brauchbar sind, weniger dagegen die schwach solvatisierten Suspensionskolloide, da diese kaum oberflächenaktiv sind. Von großem Einfluß auf die Oberflächenaktivität der Kolloide ist der Elektrolytgehalt und damit der H-Ionengehalt. Ihre größte Wirkung auf die Oberflächenspannung erreichen manche Kolloide nur bei einem bestimmten p_H-Wert.

Zu den einfacheren unter den hier behandelten Stoffen gehören Triäthanolamin, ölsaure und andere fettsaure Salze (Seifen) und die sog. sulfonierten Öle (Türkischrotöl, Sulfitablauge und andere mehr). Komplizierterer Natur sind Gerbsäure, die Saponine, Kohlehydrate (Stärke, Dextrin, Gummi, Agar und Pflanzen-

schleime) und die Proteine (Kasein, Leim, Gelatine). Als Beispiel für anorganische Schwebemittel sei Bentonit, eine bestimmte Art von plastischem Ton, genannt.

Nach Hamilton[1]) unterscheiden sich die Oberflächenspannungen der gewöhnlichen Hilfsmittel wie Kaseinkalk, Leim, Saponin, trockenes kalkhaltiges Milchpulver, Mehl und Stärkekalkgemisch nicht wesentlich voneinander.

Die Oberflächenspannungen nehmen von 1,0—0,25% der Lösungen schwach zu und steigen dann schneller. Die günstige Wirkung mancher Netz- und Schwebemittel, wie z. B. Gelatine, kann nach Woodman zum Teil auch auf der beträchtlichen Viskositätserhöhung beruhen, die sie den Lösungen erteilen.

α) Carbon- und sulfonsaure Salze

Seifen bestehen aus einem Gemisch von Alkalisalzen verschiedener höherer Fettsäuren, im weiteren Sinne auch Harzsäuren und Naphthensäuren. Feste Seifen sind meist Natronsalze, Schmierseifen dagegen Kalisalze. Ein geringer Gehalt der Kaliseifen an Natriumsalzen und an Karbonat ist zur Erhaltung der salbenartigen Beschaffenheit der Seife auch im Sommer notwendig.

Als Rohstoffe für die Seifenbereitung dienen Pflanzenöle wie Palm-, Palmkern-, Kokos-, Erdnuß, Cotton-, Sojabohnen, Rüb-, Lein- und Hanföl, daneben Fischöl oder tierische Fette wie Talg, Tran, der oft zunächst zwecks Entfernung des ihm anhaftenden üblen Geruchs und Absättigung bestimmter ungesättigter Säuren einem Härtungsverfahren unterworfen wird.

Seifen enthalten entsprechend der Zusammensetzung der zu ihrer Herstellung verwendeten Öle und Fette stets verschiedene Säuren, wie Palmitinsäure, $C_{16}H_{32}O_2$, Stearinsäure $C_{18}H_{36}O_2$ Ölsäure $C_{18}H_{34}O_2$ (hauptsächlich im Tran und Fischöl), Linolsäure $C_{18}H_{32}O_2$, Linolensäure $C_{18}H_{30}O_2$ (beide hauptsächlich in trocknenden Ölen wie Lein- und Hanföl), Erukasäure $C_{22}H_{40}O_2$ (hauptsächlich im Rüböl), daneben Oxysäuren und Fettsäuren mit niedrigerem C-gehalt bis C_6 herunter (in Palmölen). Auch bei Verarbeitung gleicher Arten Öl fällt die Zusammensetzung der Seife je nach den Wachstumsbedingungen der Öl liefernden Pflanzen und je nach Gewinnung und Behandlung der Öle verschieden aus.

Da die Seifen als Zusätze zu Spritzmitteln für Verwendung im großen möglichst billig sein müssen, kann man zu ihrer Herstellung nicht immer von so reinen tierischen und pflanzlichen Ölen ausgehen, wie dies bei Feinseifen geschieht. Man verwendet dafür vielmehr oft die billigsten Öle: Kottonöl, Leinöl, Hanföl, Sojabohnenöl, im Ausland vielfach auch Fischtrane, insbesondere Walfisch- und Heringtrane. Auch Harzsäuren sind als Säurekomponente sehr beliebt. Echte Seifen liegen in den „Harzseifen" nicht vor; sehr oft werden sie aber echten Seifen beigemischt. Im Pflanzenschutz hat sich der Ausdruck Kottonölschmierseife als Begriff für reine, aus natürlichen Pflanzenölen, meist Baumwollsamenöl, aber nicht durch irgendwelche besonderen Kunstgriffe wie Chlorierung, Härteverfahren und andere Maßnahmen während des Herstellungsprozesses gewonnene Schmierseife eingebürgert.

Schmierseifen sind braun oder grün, besitzen den Geruch des angewandten Öls und enthalten wenig Ätzalkali sowie etwas mehr Alkalikarbonat. Durch Wasser werden die Seifen hydrolytisch in schwer lösliche saure und in leicht lösliche basisch fettsaure Salze zerlegt. Der Grad der hydrolytischen Spaltung der gelösten Seife hängt ab von der Menge und Temperatur des Lösungswassers sowie von der Natur der in der Seife vorhandenen Fettsäuren.

---

[1]) Hamilton, C. C., The relation of the surface tension of some spray materials to wetting and the quantity of lead arsenate deposited. Journ. econ. Entom. **23**, 1930, 238.

[2]) Woodman, R. M., The physics of spray fluids. The properties of wetting and spreading. Journ. Pom. Hort. Sci. **4**, 1924, 38—58.

Restlos löslich (kollodial) sind sie nur in wenig (heißem) Wasser, während sich mit viel kaltem Wasser saure Salze ausscheiden. Beim Erwärmen verschiedener Lösungen tritt Wiedervereinigung der Salze unter Bildung von Verbindungen ein, die den anfänglichen nicht voll entsprechen. Alkalistearat zerfällt leichter als Alkalipalmitat; Alkalioleat löst sich ferner viel leichter als Stearat und Palmitat. Kalzium- und Magnesiumsalze, die in harten Wässern in nennenswerter Menge vorhanden sind, ferner auch Kohlensäure, fällen die Fettsäuren aus Seifenlösungen aus. Im Pflanzenschutz verwendet man hauptsächlich Kaliseife wegen ihres leichteren Inlösunggehens und ihrer Eigenart, mit hartem Wasser die Spritzarbeiten weniger leicht störende Kalk- und Magnesiumsalze zu bilden. Bei hartem Wasser soll Wasserglaszuzusatz den Wert der Seife verbessern.[1])

In Alkohol bilden die Seifen echte Lösungen. Neutrale Seifen lösen sich in Kohlenwasserstoffen schwer, saure Seife bedeutend besser. Zusatz von Cyclohexanol steigert die Löslichkeit der sauren Alkalioleate in Benzin noch weiter.

Für Schmierseifen für den Pflanzenschutz hat die Biologische Reichsanstalt folgende Lieferbedingungen festgelegt: Schmierseife muß einen Fettsäurehydratgehalt von mindestens 38% aufweisen. Sie darf nicht über 0,3% freies Alkali und nicht übermäßige Mengen Karbonat enthalten. Sie soll klar und durchscheinend, geruchlos, frei von Harz und unverseiftem Fett, Kieselsäure, kieselsauren Salzen, Ton, Stärkemehl und sonstigen Füllmitteln sowie von ätzenden, sog. hautreizenden Stoffen sein. Schmierseife soll so fest sein, daß sie bei 25° beim Eintauchen und Herausziehen eines Fingers keine langen Fäden zieht, sondern kurz abreißt. Die Verwendung von Tran und sonstigen übelriechenden Fetten zur Herstellung der Seife sowie Zusatz von Farbe und Riechstoffen (insbesondere Nitrobenzol) ist unstatthaft. Schmierseife darf bei ihrer Verwendung keinen widerlichen Geruch hinterlassen. Während des Lagerns dürfen sich keine flüssigen Ausscheidungen bilden.

In England muß Schmierseife für Spritzzwecke folgenden Anforderungen entsprechen[2]): sie soll sich in dest. Wasser vollständig und klar lösen und darf nicht mehr als 1% freies Alkali, berechnet als KOH, und höchstens 3% freies Alkalikarbonat, berechnet als K_2CO_3 enthalten. Mindestens 95% des gesamten Alkaligehaltes berechnet als K_2O, soll aus K_2O bestehen. Der Prozentgehalt an Fett- und an Harzsäuren ist gesondert anzugeben.

Das Ranzigwerden von Seifen kann durch die Gegenwart ungesättigter unverseifbarer Substanzen oder durch katalytisch wirkendes Cu verursacht sein.[3])

Seife ist als Zusatzmittel zu Brühen aller Art zwecks Steigerung ihrer Benetzungsfähigkeit[4]) und zur Erreichung genügend haltbarer Emulsionen und Suspensionen unentbehrlich geworden. Die Art ihrer Wirkung als Hilfsstoff ist sehr verwickelter Natur. In Mineralölseifenemulsionen kommt die Haltbarkeit der Emulsionen dadurch zustande, daß die sauren Bestandteile der hydrolytisch gespaltenen Seife in den Mineralöltröpfchen, die alkalischen Bestandteile im Wasser teilweise gelöst sind, und daß andere Teile der Seife einen Film zwischen Mineralöl und Wasser bilden. Suspensionen, die durch geringfügige Einflüsse leichter ungewollten Zustandsänderungen ausgesetzt sind als Emulsionen, werden

[1]) Vail, J. G., Natronwasserglas in Seife. Seifensieder-Ztg. **59**, 1932, 508—509; Chem. Ztrbl. 1933, I, 2759.

[2]) Pflanzenschutz- und Schädlingsbek. **1**, 1934, 148.

[3]) Wittka, F., Krasse Fälle von Ranzigwerden von Seifen. Allg. Öl- u. Fett-Ztg. **10**, 1933, 381—385; Chem. Ztrbl. 1933, II, 2915.

[4]) Trappmann, W., Methoden zur Prüfung von Pflanzenschutzmitteln. Benetzungsfähigkeit. Arb. a. d. Biol. Reichsanstalt **14**, 1925, 259—266

durch Zugabe von Seife oder anderen Suspensionsmitteln durch Umhüllung der Suspensionsteilchen mit einer dünnen Schicht des Emulsoids auf den Wert gut haltbarer Emulsionen gebracht. Für das Zustandekommen einer derartigen Umhüllung gilt das Gesetz, daß die Summe der positiven Oberflächenspannungen zwischen Partikel und Dispersionsmittel sowie zwischen Schutzkolloid und Dispersionsmittel größer ist, als die Oberflächenspannung zwischen Partikel und Schutzkolloid. Auf eine eigentümliche Steigerung der Benetzungsfähigkeit von Seifenlösungen bei Gegenwart von Kalk machte Görnitz[1]) aufmerksam.

Seife wirkt auch als Insektizid, nicht nur als Hilfsstoff. Vgl. darüber Kapitel II, 7, S. 527.

Ölsäure, Oleinsäure, $C_{17}H_{33} \cdot CO_2H$, in reinem Zustande geruchlose Nadeln vom Smp. 14°, Sdp.$_{10}$: 223°, kommt als Glyzerinester in den meisten Fetten und Ölen vor und wird als technisches Produkt bei der Fabrikation des Stearins gewonnen. Ihre Salze nehmen unter den Seifen insofern eine Sonderstellung ein, als Ölsäure des öfteren als reine Substanz verwendet wird.

Martin[2]) empfiehlt z. B. Selbstbereitung von Mineral- oder Teerölemulsionen ähnlich der Long-Ashton-two-solution-Methode mit Ölsäure statt der sulfonierten Öle Agral W. B. und Agral A. X. Da Ölsäure in Petrolölen besser löslich ist als Agral W. B., bietet das Verfahren besonders bei Sommerölen Vorteile. Die Emulsionsfeinheit ist allerdings geringer als mit Agral W. B.

Die Gefahr einer Verbrennung durch lösliches Arsen beim Spritzen mit Bleiarsenatseifenbrühen soll vermieden werden können, wenn die Seife lediglich Ölsäure enthält. Stearinsaures Natrium löst 2—7mal soviel Arsen wie ölsaures Natrium.

Außer den Alkalioleaten ist besonders das Triäthanolaminoleat als Emulgator vorgeschlagen worden.[3])

Naphthensäuren sind die im rohen Erdöl vorhandenen oder bei seiner Reinigung entstehenden Karbonsäuren der Naphthene (Zykloparaffine). Am meisten davon scheinen die rumänischen Öle zu enthalten, frei davon sind die amerikanischen. Man gewinnt sie auch durch Oxydation der Naphthene mit Luft bei erhöhter Temperatur unter der katalytischen Wirkung z. B. von Mangannaphthenat.[4])

Als Gemisch bilden sie farblose Flüssigkeiten von unangenehmem, namentlich bei unreinen Produkten recht störendem Geruch und den Siedegrenzen 200—300°. Sie sind mit Wasserdampf flüchtig, in Wasser unlöslich, unverändert löslich in 94%iger Schwefelsäure. Sie greifen Metalle an und sind für niedere Tiere giftig. Fullererde adsorbiert sie sehr fest.

Weitere Einzelheiten in den Monographien von Naphthali[5]) und Budowski.[6])

Die Alkalisalze haben Ähnlichkeit mit Schmierseifen, werden jedoch weniger leicht hydrolytisch gespalten. Sie wirken als gute Emulgatoren, naturgemäß vorzugsweise in Ölspritz-

---

[1]) Görnitz, K., Seifen als Benetzungsmittel. Nachrichtenbl. f. d. Dtsch. Pflanzenschutzdienst **2**, 1922, 26.

[2]) Martin, H., The preparation of oil sprays. 1. The use of oleic acid as emulsifier; Journ. of the South-Eastern Agr. College **28**, 1931, 181—187.

[3]) z. B. Ind. and Engin. Chemistry, 1927, 647.

[4]) I. G. Farbenindustrie, D. R. P. 564922; Chem. Ztrbl. 1933, I, 838.

[5]) Naphthali, M., Chemie, Technologie und Analyse der Naphthensäuren. Stuttgart 1927.

[6]) Budowski, J., Die Naphthensäuren. Berlin 1922.

mitteln. Martin[1]) fand jedoch Naphthensäuren als Seifenersatz in Mineralölspritzmitteln unbrauchbar. Knight und Cleveland[2]) empfehlen als Mineralölemulgator und -netzmittel ganz besonders das Aluminiumnaphthenat.

Oxysäuren, z. B. Rizinolsäure, die mit Äthylenoxyd unvollständig veräthert sind, stellen nach Patenten der I. G.-Farbenindustrie[3]) brauchbare Emulgatoren für Ölemulsionen vor.

Sulfonierte Öle (sulfurierte Öle) können zu einem großen Teil als halbgesättigte Schwefelsäureester von Oxyfettsäuren bezeichnet werden, die mit einem beliebigen Alkali neutralisiert sind. Der übliche Ausdruck Sulfonierung ist hier insofern nicht ganz zutreffend, als die Schwefelsäure veresternd, nicht dagegen sulfonierend in streng chemischem Sinne wirkt. Bestimmte echte Sulfosäuren werden allerdings in neuerer Zeit den gleichen Zwecken wie die Schwefelsäureester nutzbar gemacht. Auch die (wasserlöslichen) Ester aus höheren Fettsäuren und Alkoholen mit endständiger Sulfosäuregruppe sind nach Patenten der I. G. Farbenindustrie[4]) als Emulgatoren verwendbar. Über die chemischen Vorgänge beim „Sulfonieren" fetter Öle vgl. Ullmann.[5])

Die partielle Oxydation von Paraffinkohlenwasserstoffen führt zu sauren Produkten (Karbonsäuren) und zu neutralen Produkten (hochmolekularen Alkoholen und ihren Estern). Sowohl die sauren als die neutralen Oxydationsprodukte liefern bei der Sulfonierung gute Netz- und Emulgierungsmittel.[6]) Auch der bei der Reinigung von Erdölen und anderen Rohölen mit Schwefelsäure anfallende sog. „Säureteer" (Säureharz, Abfallsäure), der reich an Sulfosäuren ist, kann als Ausgangsmaterial für kapillaraktive Sulfonate dienen. Die Isolierung der praktisch wertvollen Sulfonate erfolgt z. B. durch Extraktion mit Alkoholen oder flüssigem Ammoniak[7]) oder durch partielles Aussalzen mit NaCl.[8])

v. Pilat, Sereda und Szankowski[9]) unterscheiden unter den Produkten der Einwirkung konzentrierter oder rauchender Schwefelsäure auf Mineralöle („Säureteer") drei Reihen von Sulfosäuren, nämlich α-, β- und γ-Säuren, die sich durch die Löslichkeitsverhältnisse der Ca-Salze unterscheiden. Eine Farbreaktion auf die β-Säuren gibt Sereda[10]) an. Den γ-Säuren, die stets im Säureteer vorkommen, scheinen ringförmige Kohlenwasserstoffe zugrundezuliegen.[11])

Als Sulfonierungsmittel dient Schwefelsäure, rauchende Schwefelsäure oder Chlorsulfonsäure. Die zugrundeliegenden Fettsäuren dürfen nicht hoch ungesättigt sein wie Leinöl oder Fischöle, müssen aber freie Hydroxylgruppen oder Doppelbindungen enthalten. Je mehr SO_3-Gruppen eingeführt werden, um so größere Kalkbeständigkeit (s. u.) wird erzielt. Er-

[1]) Martin, H., Die Verwendung von Petroleumprodukten als Gärtnereispritzmittel. Journ. Instn. Petrol. Technologists **20**, 1934, 1070—1079; Petrol. Times **32**, 1934, 631—633; Chem. Ztrbl. 1935, I, 1606.

[2]) Knight, H., and Cleveland, C. R., Recent developments in oil sprays. Journ. econ. Entom. **27**, 1934, 269—289.

[3]) D. R. P. 582702.

[4]) I. G. Farbenindustrie, Ö. Pat. 136675; Chem. Ztrbl. 1934, I, 3789.

[5]) Ullmann, J., Enzyklopädie d. techn. Chem. **9**, 1932, 801.

[6]) I. G. Farbenindustrie, D. R. P. 577428, 608362.

[7]) Standard Oil Development Company, D. R. P. 605444, 1933.

[8]) Chem. Fabr. Pott u. Co., D. R. P. 604641, 1932.

[9]) v. Pilat, St., Sereda, J., u. Szankowski, W., Über Mineralölsulfosäuren. Petroleum **29**, 1933, Nr. 3, 1—11; Chem. Ztrbl. 1933, I, 1880.

[10]) Sereda, J., Über Mineralölsulfosäuren. II. Eine Farbreaktion der Betamineralölsulfosäuren. Petroleum **30**, 1934, Nr. 19, 1—2; Chem. Ztrbl. 1934, II, 2330.

[11]) v. Pilat, S., u. Szankowski, W., Über Mineralölsulfosäuren. IV. Zur Kenntnis des Kohlenwasserstoffes der γ-Sulfosäure. Petroleum **31**, 1935, Nr. 10, 1—6; Chem. Ztrbl. 1935, I, 4010.

schöpfende Sulfonierung ist jedoch nicht ratsam. Die von Schwefelsäureresten nicht besetzten freien Hydroxylgruppen werden in manchen Erzeugnissen noch verestert oder anderswie blockiert.

Ein besonderer Vorteil der sulfonierten Öle gegenüber gewöhnlichen Seifen ist außer ihrer Säurebeständigkeit die Wasserlöslichkeit ihrer Ca- und Mg-Salze, also ihre Kalkbeständigkeit gegen hartes Wasser. Pflanzenschutzmittel, die sulfonierte Öle als Emulgator enthalten, sind deshalb in weiten Grenzen unabhängig vom Härtegrad des Wassers und auch mit kalkhaltigen Mitteln mischbar. Die größte Kalkbeständigkeit kommt den neuerdings mehr verwendeten echten Sulfosäuren, z. B. denen der Oleinsäure und den sulfonierten Fettalkoholen zu.

Interessanterweise können sulfonierte Öle umgekehrt auch zur Entmischung von Öl-Wasser-Emulsionen benutzt werden.

Von den zahlreichen Erzeugnissen der deutschen Industrie sind beispielsweise zu erwähnen *Isoseife*, *Intrasol*, *Türkonöle*, *Igepone*, *Gardinole*, *Avirole* und *Brillantavirole*, von englischen Erzeugnissen, speziell für den Pflanzenschutz *Agral W. B.* und *Agral A. X. Penetrol* ist ein standardisiertes Produkt aus sulfonierten oxydierten Petroleumkohlenwasserstoffen.

Türkischrotöl gehört zu den für den Pflanzenschutz wichtigsten Erzeugnissen unter den sulfonierten Ölen.

Man bereitet gutes Türkischrotöl durch Behandeln von 100 Teilen Rizinusöl mit bis zu 30 Teilen Schwefelsäure und Verrühren der entstandenen, zunächst mit Wasser gewaschenen Masse mit empirisch festgestellten, zur Neutralisation nicht vollständig ausreichenden Mengen 40gradiger Natronlauge oder 25% Ammoniak. Die technischen Erzeugnisse sind recht verwickelte Gemenge. Außer den Schwefelsäureestern von Salzen der Oxyfettsäuren (besonders Rizinolsäure $C_{17}H_{32}(OH)COOH$ und 10-Oxystearinsäure $C_{17}H_{34}(OH)COOH$) enthalten sie unsulfonierte fettsaure Salze, deren innere Ester (Estolide), verseifbare und unverseifbare Neutralöle, Neutralsalze und andere Verbindungen.

Türkischrotöle sind sehr visköse, klare Flüssigkeiten von hellgelber bis brauner Farbe, deren Gehalt an sulfoniertem und gewaschenem Rizinusöl nach Beschluß des Verbandes Deutscher Türkischrotölfabrikanten in Prozent anzugeben ist, z. B. „Türkischrotöl 50% handelsüblich". Stark sulfonierte Öle sind in (nicht allzu hartem) Wasser auch bei saurer Reaktion klar löslich, schwächer sulfonierte geben mit der zehnfachen Menge Wasser haltbare, nach Zusatz von Ammoniak sich klar lösende Emulsionen. Gute Öle sollen aber nicht zu schwach sulfoniert sein, d. h. 5—10% organisch gebundenes SO_3 enthalten. Der Fettgehalt des in Prozent anzugebenden Anteils an sulfoniertem Öl ist durchschnittlich 75%.

Ähnliche Produkte wie *Monopolseife*, welche die Bestandteile des Öls in anderen Verhältnissen enthalten, sind halbfest bis fest.

Sulfitablauge ist wegen ihres Gehaltes an Ligninsulfosäuren auch zu den Sulfonierungsprodukten zu zählen. Sulfitablauge ist ein Abfallprodukt der Zellstoffindustrie. Es entsteht beim Verkochen des Holzes mit Lösungen von Kalzium-, Magnesium- oder auch Natriumsulfit bzw. -bisulfit. In unverdünntem Zustand enthält die Lauge etwa 12% organische Substanz, darunter ligninsulfosaures Kalzium, Ligninsulfit, Proteinkörper, Harze, Fette und Kohlenhydrate. Die organischen Stoffe liegen zum großen Teil als Kolloide vor und verleihen der Lauge ihre Eigenschaften als Netzmittel und Schutzkolloid; auch

die Haftfähigkeit vermag Sulfitablauge zu erhöhen. Ungereinigte Lauge ist sauer; gereinigte neutral bis schwach alkalisch.

Versuche, Sulfitablauge für sich durch Behandlung mit Chlor oder H_2S im Pflanzenschutz nutzbar zu machen, hatten bisher keine praktischen Ergebnisse.[1])

Zellpech ist bis zur Sirupkonsistenz eingedickte Sulfitablauge. Es ist für die gleichen Zwecke wie diese geeignet.

β) Eiweißstoffe

Leim und Gelatine sind Proteine, die als Umwandlungsprodukte der Kollagene anzusehen sind. Leim, je nach der Herkunft Hautleim oder Knochenleim, enthält als wichtigsten Bestandteil Glutin. Gelatine ist ein besonders reines Glutineiweiß. Leim ist von großer Klebkraft, in kaltem Wasser nur quellend und erst in heißem Wasser löslich. Selbst 1%ige wässerige Lösungen erstarren in der Kälte noch zu einem Gel. Diese Eigenschaft kann Leim durch langes Kochen mit Wasser infolge Hydrolyse verlieren. Leim und Gelatine bedürfen zur Lösung keines Alkalis und können deshalb auch in neutralen oder sauren Spritzlösungen verwandt werden.

Kaseine sind die Albumine der Milch, in der sie an Kalk gebunden in löslicher Form vorliegen. Sie selbst sind in Wasser unlöslich, bilden aber lösliche Alkali- und Erdalkalisalze. Schon die geringe Alkalität von Borax und sekundärem Natriumphosphat genügen zur Auflösung. Kasein ist demnach vorzugsweise in alkalischen Brühen anzuwenden.

Kaseine dienen als vielgebrauchte Zusatzmittel zu Spritzmitteln zwecks Erreichung beständiger Suspensionen und Emulsionen, sowie zur Erhöhung ihres Haft- und Benetzungsvermögens. Man unterscheidet in der Technik zwischen Säure- und Labkaseinen. Erstere werden aus Magermilch durch natürliche Milchsäuerung oder durch Zusatz von Schwefel-, Salz- oder Essigsäure, letztere durch Zusatz von Lab abgeschieden. Für Pflanzenschutzzwecke dürfte sich Milchsäurekasein am besten eignen, weil es leichter löslich ist und seine Eigenschaften genügend eng umgrenzt sind.[2]) Danach soll Milchsäurekasein mindestens 78% Eiweiß, höchstens 4% Asche, 3% Fett und 12% Wasser enthalten und seine Azidität höchstens 12,5 ccm n/10-NaOH je 1 g betragen. Milchsäurekasein, das den Lieferbedingungen des RAL. entspricht, darf vom Hersteller RAL.-Kasein genannt werden.

Die technisch wichtigsten Kaseinate sind die des Kalziums und Ammoniums. Kaseinkalk enthält die Komponenten in sehr verschiedenen Verhältnissen, z. B. 5 Teile Kasein auf 1 Teil Kalkhydrat (Loretts formula) oder nach anderen Angaben 50 g Kasein und 100—150 g Kalkhydrat (auf 100 l Brühe). Im Ausland arbeitet man vielfach mit fertigen Präparaten *(Kayso, Red Diamond)*, auch mit Trockenmilch oder noch einfacher mit Magermilch.

---

[1]) Hilpert, S., Neues über die Verwertung der Sulfitablauge. Chem. Ztrbl. 1926, I, 3107; Fleming, C. S., u. Reedy, J. H., Sulfitabfallauge als ein Spritzmittel. Chem. Ztrbl. 1927, I, 2599.

[2]) Lieferbedingungen und Prüfverfahren für Milchsäurekasein Nr. 093 B der Liste des Reichsausschusses für Lieferbedingungen, RAL.).

Kalziumkaseinat hat sich besonders im Weinbau als Benetzungsmittel bewährt[1]); für die Bereitung von Mineralölemulsionen gehört es neben Seife zu den wichtigsten Emulgatoren.

γ) Kohlehydrate

Gummiarten enthalten als Hauptbestandteile stickstofffreie hochmolekulare Kohlehydrate. Sie werden von Akazien und Mimosen, aber auch von den Stämmen der Obstbäume geliefert. Die Pflanzen scheiden Gummi in Form von Hydrosolen aus, die sich dann zu Gelen verdicken. Diese müssen bei guten Sorten in Wasser wieder völlig (als Sole) löslich sein, nicht nur quellen. *Acacia senegal* liefert den Hauptvertreter, das Gummi arabicum. Es besteht im wesentlichen aus sauren Ca-, Mg- und K-Salzen der Arabinsäure, die ein sehr großes Molekulargewicht besitzt und in wässeriger Lösung linksdrehend ist. Sie enthält Hexosopentosane.

Andere Eigenschaften besitzen die Prunoideengummis (z. B. Kirschgummi). Kunstgummi ist durch Alkalien löslich gemachter Kirschgummi.

Gummen werden wegen ihrer Kostspieligkeit in Pflanzenschutzmitteln nur vereinzelt benutzt. Übrigens fand Ginsburg[2]) unter 20 verschiedenen Gummisorten nur 4, und zwar arabischen, Kino-, Kambodga- und indischen Gummi genügend brauchbar zur Emulgierung von Mineralölen.

Pflanzenschleime, z. B. Tragantschleim, Leinsamenschleim, Quittenschleim u. a. m. stellen vorzügliche, auch für Pflanzenschutzzwecke brauchbare Schutzkolloide vor. Selbst sehr verdünnte Lösungen (unter 1 %) sind zum Teil durch große Viskosität ausgezeichnet. Der bekannteste Vertreter, Tragantschleim, wird von *Astragalus*arten (Papilionaceen) geliefert. Sein Hauptbestandteil ist das Polysaccharid Bassorin $(C_{11}H_{20}O_{10})n$. Von den ihnen nahestehenden Gummen unterscheiden sich die Pflanzenschleime durch ihre Eigenschaft, mit Wasser zunächst nur Gallerten, keine Sole zu liefern.

Stärke $(C_6H_{10}O_5)_n$, ist in kaltem Wasser unlöslich und gibt mit ihm keine kolloide Lösung. Mit heißem Wasser entsteht unter starkem Aufquellen der Körner Stärkekleister, der jedoch noch keine kolloide Lösung vorstellt. Er wird in dieser Form, zum Teil auch in Verbindung mit anderen Stoffen, wie Kolophonium, in Spritzbrühen gelegentlich verwendet. Echte kolloide Lösungen erhält man nur aus sog. löslicher Stärke, die nach verschiedenen Verfahren aus gewöhnlicher Stärke bereitet werden kann und ein gutes Schutzkolloid ist.[3]) Auch mit Kalk zusammen wird Stärke verwandt.

Dextrine $(C_6H_{10}O_5)_n$, also isomer mit Stärke, sind Gemische von Abbauprodukten der Stärke. Man erhält sie durch Abbau mit Diastase, großtechnisch jedoch durch Rösten der (meist mit etwas Säure versetzten) Stärke bei höchstens 200°. Röstdextrine besitzen die Form der verwendeten Stärke, flüssig bereitete sind amorphe Massen oder dicke Kleister. Alle Dextrine reagieren etwas sauer, die besten Sorten am wenigsten.

δ) Glukoside

Saponine sind eine in Pflanzen weit verbreitete Klasse von Stoffen, die chemisch noch keineswegs aufgeklärt ist. Jedenfalls sind es Glukoside, also Verbindungen, die durch chemische oder enzymatische Hydrolyse in Zucker und eine andere Komponente, hier die Sapogenine zu spalten sind. Saponine sind schwach saurer Natur, was für ihre Anwendung als Netzmittel in gewissen Fällen wohl zu beachten ist. Einige Saponinsubstanzen, die Saponinsäuren, auch Saponoide genannt, sind nur als Alkalisalze wasserlöslich. Die meisten Saponine sind aber außerordentlich leicht wasserlösliche, farblose, amorphe, sehr selten kristalline Verbindungen mit allen typischen Eigenschaften der

[1]) Rev. viticulture **80** (41), 1934, 309.

[2]) Ginsburg, J. M., Investigations of dusts, spreaders, stickers and diluents for spraying and dusting mixtures. New Jersey Stat. Rpt., 1928, 127—133.

[3]) Vgl. Abderhalden, E., Handb. Biol. Arbeitsmeth. III B 230.

Kolloide. Die natürlichen Saponine wirken durch Hämolyse ziemlich giftig, können aber künstlich entgiftet werden.

Die pflanzlichen Hauptlieferanten für Saponine sind *Quillaja saponaria*, *Sapindus mucorossi*, *Gypsophila*-Arten, Roßkastanie u. a. Große Bedeutung konnten die Saponine wegen ihres verhältnismäßig hohen Preises im Pflanzenschutz bisher nicht erringen. Bei Laboratoriumsversuchen mit Spritzmitteln bedient man sich ihrer jedoch vielfach. 1%ige Saponinlösungen können schon für sich in geringem Grade insektizid wirken. Manchmal ist die Giftwirkung von Spritzbrühen bei Verwendung von Saponin bedeutend geringer als bei Seifen.

Tannine sind Ester aromatischer Säuren mit mehrwertigen Alkoholen, Zuckern und Glukosiden. Chinesisches Tannin ist im wesentlichen Pentadigalloylglukose, türkisches Tannin Pentagalloylglukose. Tannin ist in reinem Zustand farblos, sonst bräunlich, amorph, in Wasser leicht, in Alkohol wenig löslich und wird in Wasser durch Eisenchlorid tiefblau gefärbt.

ε) Verschiedene organische Stoffe

Mineralöle, Fischöle und Pflanzenöle werden in geringer Menge (wenige Prozente) Stäubemitteln, bisweilen zur Erhöhung der Haftfähigkeit, Trockenbeizmitteln zur Vermeidung des Stäubens, zugesetzt. Als Haftmittel für Arsen- (Bleiarsenat) und Kupferkalkbrühe werden Fischöl oder Tran in USA. viel benutzt. Sie zeigen spez. Gew. von 0,915—0,930, Jodzahlen 81—150, Verseifungszahlen 175—224. Die durch verschiedene Verfahren von der stark ungesättigten Klupanodonsäure ($C_{18}H_{28}O_2$), dem Träger des durchdringenden Fischölgeruches, befreiten Trane sind vorzuziehen.[1]) Zugaben von pflanzlichen Ölen (z. B. Rizinusöl) sollen zu Mineralölemulsionen die Benetzungsfähigkeit und Haftfähigkeit der Brühen beträchtlich steigern. Walratöl erwies sich nach Ginsburg[2]) bei dreijährigen Sommerölspritzungen an Apfel- und Birnbäumen am harmlosesten.

Triäthanolamin, Triäthylolamin $N(C_2H_4OH)_3$, ein dickes, farbloses, an der Luft dunkel werdendes, mit Wasser nicht flüchtiges Öl, das aus Äthylenoxyd und Ammoniak bereitet wird, vom Sdp. 150 : 277—279°, mit Wasser und Alkohol in jedem Verhältnis mischbar, als starke Base an der Luft Kohlensäure anziehend. Es wird neuerdings als Emulgatorkomponente zur Bereitung verschiedener Emulsionen empfohlen.[3])

Hexalin, Cyclohexanol, Adronol, Sextol, Hexahydrophenol, $C_6H_{11} \cdot OH$, Sdp. 160° und Methylhexalin, Sdp. 170—180°, durch Hydrieren von Phenol bzw. Kresol leicht erhältlich, sind lösungsvermittelnde Bestandteile von Seifenpräparaten, die zur Bereitung von Ölemulsionen dienen. Ein derartiges Produkt, *Savonade*, besteht zu 16% aus Hexalin, 59% aus Seifenkörpern und 25% aus Wasser.

Polyvinylalkohol $(CH_2 : CH \cdot OH)_n$ soll als Lösungsvermittler für wasserunlösliche Kupfer-Quecksilber-Bleiseifen brauchbar sein, indem die bei Anwesenheit von Polyvinylalkohol entstehenden kolloidalen Lösungen eine große Beständigkeit haben und außerordentlich bequem bei ihrer Anwendung sein sollen.[4])

[1]) Dozier, H. L., Fish oil as an adhesive in control of the grape berry and codling moths. Journ. econ. Entom. **21**, 1928, 121—125.

[2]) Ginsburg, J. M., What summer oil sprays may do to apple trees. Journ. econ. Entom. **24**, 1931, 283.

[3]) Z. B. Wilson, A. L., Triethanol amine emulsions. Ind. aud Engin. Chemistry **22**, 1930, 143—146.

[4]) Consortium f. elektrochem. Ind., D. R. P. 488638.

§) Anorganische Stoffe

Bentonit, ein anorganischer Emulgator, besteht nach Wilson[1]) zu 75% oder mehr aus den tonartigen Mineralien Montmorillonit oder Beidellit und enthält 65% SiO_2, 21% Al_2O_3, 3% Fe_2O_3, 2,6% MgO, 2,3% Na_2CO_3. 1 g nimmt 5—6 g H_2O unter 14—16facher Volumvergrößerung auf. Bentonit besitzt nicht nur Emulgatoreigenschaften, sondern infolge seiner großen Oberfläche hohes Adsorptionsvermögen. Er dient in erster Linie zur Bereitung von Ölemulsionen, ist aber auch z. B. für unlösliche Kupferspritzmittel ein ausgezeichnetes Netz- und Haftmittel. Als besonders brauchbar gilt der Wyoming-Bentonit.[2]) Aus deutschem Bentonit lassen sich den amerikanischen bezüglich des Quellungsvermögens gleichwertige Erzeugnisse durch Austausch des Kalziums gegen Natrium herstellen.[3])

2. Streckmittel, Trägerstoffe

Ein Streck- oder Füllmittel im engsten Sinne dient bei trocken anzuwendenden Mitteln nur dazu, hochwirksame Stoffe auf den geeigneten Verdünnungsgrad zu bringen. Dem gleichen Zweck dient bei flüssigen Mitteln das Lösungsmittel. In manchen Fällen genügen völlig indifferente und natürlich möglichst billige Stoffe geeigneter Oberflächenbeschaffenheit wie Kieselgur, Kaolin, Talk. Nicht ganz so indifferent sind Kalk, Kochsalz, Glaubersalz u. a. Fast immer muß nun das Streckmittel aber von besonderer physikalischer oder chemischer Beschaffenheit sein, um dem fertigen Mittel noch bestimmte Eigenschaften wie gute Stäube- und Haftfähigkeit oder erhöhte Beständigkeit gegen zersetzende chemische Einflüsse z. B., der Atmosphärilien zu verleihen. Bei alkaliempfindlichen Stoffen wird man alkalische Füllmittel vermeiden müssen, während basische Stoffe wie Kalk umgekehrt in den Fällen vorteilhaft sind, in denen die Gefahr der Säurebildung durch Hydrolyse gegeben ist.

Zu den Trägerstoffen sind auch die verschiedenartigen Ködersubstrate, z. B. Weizen, Weizenschrot, Kleie, Johannisbrotschrot, Melasse, Sirup, Schmalz u. a., zu rechnen, deren Eigenschaften möglichst fraßbegünstigend wirken sollen.

Flüssige Trägerstoffe

Unter den flüssigen Trägerstoffen (Lösungsmitteln) steht an erster Stelle das Wasser. Von den Eigenschaften reinen Wassers interessieren hier besonders seine Neigung zur Addition (Hydratbildung), die für den Aufbau der Kolloidsysteme in den Suspensionen und Emulsionen eine Rolle spielt; dann seine Fähigkeit, verschiedene, an sich neutrale Schwermetallsalze hydrolytisch zu zerlegen. Hierbei tritt saure Reaktion auf, die pflanzenschädigend wirken kann, wenn ihr nicht durch alkalisierende und die Hydrolyse zurückdrängende Zusätze entgegengearbeitet wird. Näheres darüber bei den einzelnen Stoffen, z. B. Kupfer, Schweinfurtergrün.

---

[1]) Wilson, J. N., Bentonit, ein einzigartiges Rohmaterial. Chem. Trade Journ. chem. Engr. **95**, 1934, 202; Chem. Ztrbl. 1934, II, 3661.

[2]) Young, H. C., and Beckenbach, J. R., Spreader materials for insoluble copper sprays. Phytopathology **26**, 1936, 450—455.

[3]) Hofmann, U., Endell, K., u. Bilke, W., Die Quellung von Bentonit und seine Anwendung. Ztschr. f. Elektrochemie **41**, 1935, 469—471; Ref. Chem. Ztrbl. 1936, I, 3111.

Chemisch reines Wasser kommt in der Natur nicht vor, auch Regenwasser ist nicht frei von Grundbestandteilen.

Beim Durchsickern durch die Erde nimmt das Wasser durch direkte Lösung Chloride, Sulfate und Karbonate der Alkalien (vor allem Na), des Ca, Mg, Fe und Mn, endlich auch N-Verbindungen wie NH_3, Nitrite und Nitrate auf. Als Hauptbestandteile sind NaCl, $MgCl_2$ (weniger $MgSO_4$) und $CaSO_4$ zu betrachten. Unter dem Einfluß der Kohlensäure ändern sich die Verhältnisse insofern, als durch sie die an sich geringe Löslichkeit der Karbonate des Ca und Mg infolge Bildung der Bikarbonate wesentlich ansteigt. Um diese Bikarbonate dauernd in Lösung zu halten, ist allerdings ein bestimmter Überschuß an freier CO_2 nötig, den man „zugehörige Kohlensäure" nennt. Erst Mengen über diese zugehörige CO_2 hinaus sind imstande, weiteres $CaCO_3$ zu lösen („kalkagressive Kohlensäure").

Unter *Gesamthärte* versteht man gelöstes CaO und MgO zusammen. Ein deutscher Härtegrad bezeichnet Vorhandensein von 10 g CaO in 1 cbm H_2O. MgO wird nach Multiplikation mit 1,4 ebenfalls in Kalkhärte ausgedrückt.

1 französischer Härtegrad bezeichnet 10 g $CaCO_3$ in 1 cbm
1 englischer „ „ 10 g „ „ 0,7 „ .

Die Gesamthärte setzt sich zusammen aus der Karbonat- oder temporären Härte (dem als Bikarbonat vorhandenen Teil Ca und Mg, der durch Kochen zum größten Teil wieder ausgeschieden wird) und der Nichtkarbonat- oder permanenten Härte (dem Anteil der anderen Ca- und Mg-Salze).

Hartes Wasser ist durch Bildung unlöslicher Ca- und Mg-Seifen der schlimmste Feind seifenhaltiger Emulgatoren. Unempfindlich gegen hartes Wasser sind die neueren „sulfonierten Öle", deren Ca- und Mg-Salze zumal bei hohem Sulfonierungsgrad wasserlöslich sind. Man benutzt sie deshalb auch in zunehmendem Maße als Emulgatoren in Pflanzenschutzmitteln.

Die Karbonathärte des Wassers ist auch bisweilen für die Bildung pflanzenschädlicher Umsetzungsprodukte in Spritzbrühen verantwortlich zu machen. So erhöht sie nach Ginsburg[1]) die Menge der aus Bleiarsenat gebildeten löslichen Arsensäure beträchtlich. Lösliche Seifen reagieren mit den Härtebildern und üben in diesem Falle einen günstigen Einfluß aus. Bei weichem Wasser erhöhen Seifen dagegen die Blattgefährdung durch Bleiarsenat.

Der für die Metallkorrosion so wichtige Sauerstoffgehalt des Wassers spielt für Pflanzenschutzmittel eine sehr untergeordnete Rolle. Ein Eisengehalt ist ebenfalls von geringer Bedeutung. Mit stark Fe-haltigem Wasser bereitet, werden Kupferkalkbrühen grün statt himmelblau.

Als Fremdbestandteile des Regenwassers werden saure und alkalische, Chlor, Schwefelsäure, Salpeter und Ammoniakstickstoff enthaltende Verbindungen (10—40 mg je l) angegeben. Diese Stoffe werden zur Erklärung der Wirkung von Kupferkalkspritzbelägen mit herangezogen. Vgl. Kupferkalkbrühe, S. 338.

Wichtige Lösungsmittel sind auch die Kohlenwasserstoffe, in erster Linie Petroleum, ferner hydrierte Naphthaline. Sie wirken allerdings nicht nur als Verdünnungsmittel, sondern auch in wesentlichem Ausmaße insektizid und sind im Kap. Kohlenwasserstoffe, Mineral- und Teeröle, S. 621 behandelt worden.

Von weiteren organischen Lösungsmitteln in Pflanzenschutzmitteln seien noch die Phenole, die Alkohole (Methyl-, Äthyl- und einige höhere) sowie die gechlorten Kohlenwasserstoffe (z. B. Chloroform, Trichloräthylen, Äthylenchlorid,

---

[1]) Ginsburg, J. M., Effect of different soaps on formation of soluble arsenic from lead arsenate in soft and hard waters. Journ. econ. Entom. **30**, 1937, 583—590.

Chlorbenzol) erwähnt, die allerdings nur in den konzentrierten Mitteln, nicht in den fertigen Spritzbrühen in wesentlicher Menge vorkommen. Oft stellen sie nur die Reste der zur Extraktion gewisser Giftstoffe benutzten Mittel vor. Schon kleine Mengen solcher Stoffe können aber eine wichtige Rolle als Lösungsvermittler spielen, ohne Emulgatoren im eigentlichen Sinne zu sein.

Feste Trägerstoffe

Talkum, ein saures Magnesium-Silikat, $3\,MgO \cdot 4\,SiO_2 \cdot H_2O$, sehr weich (Härte 1—1,5), von einer sich fettartig anfühlenden Oberfläche, ist ein gut haftendes und sehr beliebtes Füllmaterial, das für Stäubemittel viel verwendet wird. Bemerkt sei, daß Talkum (und Glimmer) gelegentlich auch selbst insektizid wirken können, z. B. gegen Eier der Obstmade.[1])

Bei der Haftfähigkeitsbestimmung nach Görnitz-Voelkel (vgl. Kap. Die physikalischen Eigenschaften, S. 563 ff.) dient Talk als Vergleichskörper. Talkum wird bis zu verschiedensten Feinheitsgraden vermahlen, behält aber in jedem Fall die gestreckte Form der kleinsten Teilchen bei. Dieser Umstand spielt eine Rolle für die Haftfähigkeit. Vernebelte, also ohne besonderen Druck auf die Blattoberfläche auftreffende Talkteilchen setzen sich mit der Spitze fest und haften zunächst wenig. Durch Erschütterungen fallen die Teilchen um und haften dann besser. Talkum besitzt fast keine Hygroskopizität, haftet also bei großer Trockenheit weniger gut.

Kohlensaurer Kalk, $CaCO_3$, ist bei den Grundstoffen (Kap. I, 2, S. 372) beschrieben. Er dient als Grund- und als Beistoff, bei ihm ist die Grenze zwischen beiden Arten schwer zu ziehen.

Kieselgur, Diatomeenerde, besteht zum großen Teil aus den Kieselskeletten einzelliger Algen, ist von großer Feinheit und durch energisches Saugvermögen ausgezeichnet. Kieselgur kann z. B. das halbe Eigengewicht an HCN aufsaugen.[2]) Kieselgur kann durch Gehalt an $CaCO_3$ und $MgCO_3$ schwach basische Eigenschaften haben.

Kaolin, Porzellanerde, China Clay, $Al_2O_3 \cdot 2\,SiO_2 \cdot 2\,H_2O$ und andere staubfein gemahlene Silikate, endlich auch Flugasche und verschiedene andere Stäube dienen ebenfalls als Trägerstoffe.

3. Farb-, Riech-, Geschmacks-, Reiz- und Warnstoffe

Farbstoffe dienen teils zur Kenntlichmachung und Unterscheidung von Giften, teils zur Sichtbarmachung von Spritzbelägen. Riechstoffe werden bisweilen den für Menschen unangenehm riechenden Mitteln zur Geruchsverbesserung zugesetzt. Bei Petroleum sind Amylazetat, Wintergrünöl, Zedernholzöl und Zitronellöl beliebt. „Geruchlosigkeit" des Petroleums soll z. B. durch

---

[1]) F. P., 733, 563; Chem. Ztrbl. 1933, I, 663.

[2]) Herzog, W., Die neuere Entwicklung der Schädlingsbekämpfung mittels Blausäure. Chemiker-Ztg. **50**, 1926, 493.

2 Tropfen Zedernöl auf 1 l Petroleum erreicht werden.[1]) Eine wichtige Aufgabe haben Riech- und Geschmacksstoffe zu erfüllen, wenn sie fraßabschreckenden Geruch oder Geschmack überdecken, oder die Tiere überhaupt erst anlocken sollen. Die fraßabschreckenden Riechstoffe der Wildverbißmittel gehören als wirksame Bestandteile dieser Mittel zu den Grundstoffen

Von Riechstoffen, die als *Lockmittel* für Insekten dienen sollen, zumeist Ester und Alkohole seien genannt:

Amylazetat, $CH_3 \cdot COOC_5H_{11}$, Sdp. 138°,
Amylbenzoat, $C_6H_5 \cdot COOC_5H_{11}$[2]),
Amylsalizylat, $C_6H_4(OH) \cdot COOC_5H_{11}$, Sdp. 270°[3]),
Methylcinnamat, $C_6H_4 \cdot CH : CH \cdot COOCH_3$, Sdp. 263° und
Äthylcinnamat, $C_6H_4 \cdot CH : CH \cdot COOC_2H_5$, Sp. 271[4]),
Isobutylphenylazetat, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot COOC_4H_9$,
Diphenyloxyd, $C_6H_5 \cdot O \cdot C_6H_5$, Smp. 27°.

Als Lockmittel in flüssigem, gärendem, zuckerhaltigem Köder benutzt man vielfach stark duftende Öle wie das Geraniumöl oder Geraniol, $C_{10}H_{18}O$ und Eugenol, $C_{10}H_{12}O_2$ (10 : 1).[5]) Das nach der Gewinnung des Olivenöls zurückbleibende Olivenwasser (etwa die Hälfte der frischen Olive) ist als ausgezeichnetes Lockmittel für die Olivenfliege bekannt.[6])

Als *Warnstoffe* in unlöslichen Arsenverbindungen können stark riechende Stoffe wie Pyridin, Phenol oder Nitrobenzol dienen.

Reiz- oder Warnstoffe müssen außer starker Reizwirkung auf die Schleimhäute und Augen noch bestimmte physikalische Eigenschaften (Siedepunkt, Dampfspannung, Diffusionsgeschwindigkeit) besitzen, um der Forderung zu genügen, möglichst gleichzeitig mit dem Giftgas (HCN) zu verdunsten und sich dann auch beim Durchgang durch poröse Wände möglichst nicht mehr von ihm zu trennen. Mit der Degesch[7]) unterscheidet man zweckmäßig „Vorwarner", Stoffe mit niedrigerem Dampfdruck als Blausäure, z. B. Chlorcyan, Chlorkohlensäuremethylester und „Nachwarner", Stoffe mit höherem Dampfdruck, z. B. Bromacetophenon, Chlorpikrin oder Bromessigester. Reizstoffe sind[8])

---

[1]) Driggers, B. F., Experiments with talc and other dusts used against recently hatched larvae ot the oriental and codling moths. Journ. econ. Entom. **22**, 1929, 327.

[2]) Morgan, A. C., and Lyon, S. C., Notes on amyl salicylate as an attrahent to the tobacco kornworm moth *(Phlegethontius carolina)*. Journ. econ. Entom. **21**, 1928, 189—190.

[3]) Ebenda.

[4]) Yetter, W. P., A preliminary report on large-scale bait trapping of the oriental fruit moth in India and Georgia. Journ. econ. Entom. **24**, 1931, 1181.

[5]) van Leeuwen, E. R., and Metzger, F. W., Traps for the Japanese beetle. U. S. Dep. Agr. Circ. **130**, 1930.

[6]) Conte, V., Experimenti di lotta contro la mosca delle olive per mezzo di sostanze attrattive. Ann. R. Ist. sup. agr. Portici ([3]) **3**, 1930, 308—320. Rev Appl. Ent. Ent. **18**, 1930, 367.

[7]) Degesch, Vgl. A. P. 1949466; Chem. Ztrbl. 1934, II, 1189.

[8]) Flury, F., u. Zernek, F., Schädliche Gase. Berlin 1931, 520.

	Formel	Sdp.	Unerträglichkeitsgrenze [1])
Chlorpikrin	Cl_3CNO_2		60
Chlorcyan	ClCN	16°	> 50
Bromcyan	BrCN	61°	85
Chlorameisensäuremethylester	$ClCOOCH_3$	71°	75
Bromessigsäuremethylester	$CH_2Br \cdot COOCH_3$	144°	45
Chloraceton	$CH_3Cl \cdot CO \cdot CH_3$	119°	> 100
Bromaceton	$CH_2Br \cdot CO \cdot CH_3$	136°	
Bromacetophenon	$CH_2Br \cdot CO \cdot C_6H_5$		30
Benzylbromid	$CH_2Br \cdot C_6H_5$	201°	40
Xylylbromid	$CH_2Br \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$	220°	15

Reizstoffe mit Reizwirkung auf das Insekt sind als Beistoffe imstande, die Wirkung der Blausäure als Grundstoff durch Abkürzung der für 100%ige Abtötung notwendigen Zeit erheblich zu verstärken. Besonders wirksam waren in dieser Richtung nach Pratt, Swain und Eldred[2]) Salizylaldehyd, $C_6H_4(OH) \cdot CHO$, Sdp. 196°, und Benzaldehyd, $C_6H_5 \cdot CHO$, Sdp. 180°. Bei 0,2% HCN genügte eine 0,05%ige Aldehydkonzentration. Thiophenol, $C_6H_5 \cdot SH$, Allylisothiozyanat, $C_3H_5 \cdot NCS$ und Benzylchlorid, $C_6H_5 \cdot CH_2Cl$ wirkten in gleichem Sinne, aber schwächer.

b) Biologische Prüfung von Pflanzen- und Vorratsschutzmitteln

Von A. Winkelmann und H. Klinger

Bei der in neuester Zeit immer größer werdenden Erkenntnis der Bedeutung der Pflanzenkrankheiten und den daraus folgenden Bestrebungen, durch planmäßige Bekämpfung der Schädlinge die Ernten zu steigern und zu sichern, ist es durchaus verständlich, daß sich die chemische Industrie mehr als früher der Herstellung neuer Pflanzenschutzmittel zuwandte. Es ist auch nicht verwunderlich, daß Schwindler und unreelle Geschäftsleute diese „Konjunktur" ausnutzten und Mittel auf den Markt brachten, die für die Bekämpfung von Pflanzenkrankheiten wenig oder gar nicht geeignet sind, ja oft sogar Schaden anrichteten.

Appel[3]) hat daher 1918 die Forderung erhoben, die bis dahin nur vereinzelt und ungleichmäßig durchgeführten Prüfungen zu vereinheitlichen und eine Kontrolle über die gleichmäßige Zusammensetzung damit zu verbinden. Dieser Gedanke ist dann bei der durch Appel 1920 durchgeführten Neugliederung der

[1]) mg/cbm Luft. Niedrigste Konzentration, bei der für einen normalen Menschen ein längerer Aufenthalt als eine Minute unmöglich ist.

[2]) Pratt, F. S., Swain, A. F., u. Eldred, D. N., Versuche über Hilfsgase zur Verstärkung der Giftigkeit von Blausäuregas. I. Versuche mit Marienkäfern als Giftigkeitsindex. Journ. econ. Entom. **26**, 1933, 1031—1041.

[3]) Appel, O., Die Zukunft des Pflanzenschutzes in Deutschland. Vortrag, gehalten bei der Hauptversammlung der Vereinigung für angewandte Botanik am 28. September 1918 in Hamburg. Angew. Bot. **1**, 1918, 3—15.

Biologischen Reichsanstalt[1]) verwirklicht worden. Es wurde eine besondere „Prüfstelle für Pflanzenschutzmittel" eingerichtet, die die Prüfungen in Gemeinschaft mit den einzelstaatlichen Hauptstellen für Pflanzenschutz und in freiwilliger Zusammenarbeit mit der Pflanzenschutzmittel-Industrie durchführte. Durch das „Gesetz zum Schutze der landwirtschaftlichen Kulturpflanzen" vom 5. März 1937[2]) ist die staatliche Regelung des Verkehrs mit Pflanzenschutzmitteln in die Wege geleitet. Nach § 4 dieses Gesetzes obliegt die Prüfung der zur Bekämpfung von Krankheiten und Schädlingen an Kulturpflanzen geeigneten Verfahren, Mittel und Geräte der Biologischen Reichsanstalt in Zusammenarbeit mit den Pflanzenschutzämtern. Diese Prüfung erfolgt nach den von der Biologischen Reichsanstalt festgelegten Bedingungen.

Nach den „Bedingungen für die Prüfung von Pflanzenschutzmitteln"[3]) werden zur Prüfung nur solche Mittel zugelassen, deren wirksame Bestandteile durch chemische Untersuchung feststellbar sind, und deren gleichbleibender Gehalt vom Hersteller gewährleistet werden kann. Die Zusammensetzung der Mittel muß der Prüfstelle für Pflanzenschutzmittel und Pflanzenschutzgeräte der Biologischen Reichsanstalt bekanntgegeben werden, die zur Geheimhaltung verpflichtet ist. Mittel, die lediglich nach jedermann offenstehenden Vorschriften herstellbare Zubereitungen vorstellen oder Stoffe enthalten, gegen deren Verwendung für Pflanzenschutzzwecke im öffentlichen Interesse Bedenken zu erheben sind, bleiben von der Aufnahme in das Pflanzenschutzmittelverzeichnis ausgeschlossen.

Der Nachweis der Brauchbarkeit eines Pflanzenschutzmittels muß grundsätzlich durch eine Vor- und Hauptprüfung erbracht werden.

Die Vorprüfung ist im allgemeinen bei dem für diese vorgesehenen Pflanzenschutzamt vom Hersteller zu beantragen. Für die Prüfung von Rebschädlingsbekämpfungsmitteln erfolgt auch die Anmeldung zur Vorprüfung bei der Biologischen Reichsanstalt. Beizmittel und Mittel gegen Schorf *(Fusicladium)* müssen bei 3 Pflanzenschutzämtern, Rebschädlingsbekämpfungsmittel bei 4 Weinbauanstalten, alle übrigen Mittel bei einem Pflanzenschutzamt vorgeprüft werden.

Die Hauptprüfung ist stets bei der Biologischen Reichsanstalt zu beantragen. An der Hauptprüfung sollen im allgemeinen 8, höchstens 12 Stellen beteiligt sein. Die Prüfungen werden nach einheitlichen Richtlinien ausgeführt, die den Versuchsteilnehmern von der Biologischen Reichsanstalt mitgeteilt werden. Die Ergebnisse der Hauptprüfung, bei Mitteln im Weinbau auch die der Vorprüfung, werden der Biologischen Reichsanstalt übermittelt, die sie bearbeitet und dann Ausschüssen, die aus den Reihen der Versuchsansteller gebildet werden, vorlegt. Diese entscheiden, ob ein Mittel zur Aufnahme in das Pflanzenschutzmittelverzeichnis zugelassen werden kann, oder ob eine nochmalige Prüfung erforderlich ist oder die Aufnahme abzulehnen ist. Wird der Nachweis der Brauchbarkeit eines Mittels als erbracht angesehen, so daß die Aufnahme in das Pflanzenschutz-

---

[1]) Appel, O., Bericht über die Tätigkeit der Biologischen Reichsanstalt im Jahre 1920. Mitt. a. d. Biol. Reichsanst. **21**, 1921, 11.

[2]) RGBl. 1937; I, 271, siehe auch Amtliche Pflanzenschutzbestimmungen. Bd. IX, 1937, Nr. 3 (Beilage zum Nachrichtenbl. f. d. Dtsch. Pflanzenschutzdienst).

[3]) Methoden zur Prüfung von Pflanzen- und Vorratsschutzmitteln. Mitt. a. d. Biol. Reichsanst. **55**, 1937.

mittelverzeichnis erfolgen kann, so wird der Hersteller aufgefordert, durch Unterzeichnung eines Verpflichtungsscheines die Gewähr zu übernehmen, daß das Mittel in derselben Zusammensetzung, wie es geprüft wurde, unter der dem Mittel beigelegten Bezeichnung in den Verkehr kommt, und daß kein anderes Mittel unter derselben Bezeichnung vertrieben wird.

Die Prüfung von Pflanzenschutzmitteln zerfällt in eine chemisch-physikalische und eine biologische. Durch die biologische Prüfung soll die Wirksamkeit und praktische Brauchbarkeit festgestellt werden. Da von der Wirkung gegen einen Schädling nicht auf die gegen andere geschlossen werden kann, muß grundsätzlich gefordert werden, daß die Mittel an den pilzlichen und tierischen Schädlingen erprobt werden, für deren Bekämpfung sie angewendet werden sollen. Weiter muß sich die Prüfung auf das Entwicklungsstadium erstrecken, bei dem auch bei der praktischen Bekämpfung die Anwendung erfolgt. Die Prüfung muß also möglichst den praktischen Verhältnissen angepaßt werden. Um dieser Forderung weitgehend gerecht zu werden, würden in erster Linie Freiland- bzw. Gewächshausversuche für die Prüfung in Frage kommen. Freilandversuche haben aber 1. den Nachteil, daß sie sich über einen langen Zeitraum erstrecken, 2. daß sie nicht jederzeit durchgeführt werden können, 3. daß sie allen, vielfach nicht feststellbaren, äußeren Einflüssen unterworfen sind und 4. daß die Krankheitserreger oft nicht in der für die Prüfung erforderlichen Menge und Gleichmäßigkeit vorhanden sind. Aus diesen Gründen geht das Bestreben dahin, die Prüfung möglichst in Laboratoriumsversuchen durchzuführen. Bei manchen Mitteln ist dies bereits möglich, während für die Prüfung anderer geeignete Methoden noch fehlen. Bei der großen Anzahl von Arbeiten, die über dieses Gebiet erschienen sind, ist es unmöglich, auf alle einzugehen. Im folgenden sollen in erster Linie die Methoden beschrieben werden, die der Deutsche Pflanzenschutzdienst bei der Mittelprüfung anwendet. Dies geschieht aus dem Grunde, weil diese Organisation die zuerst eingerichtete und größte ist, die nach einheitlichen Gesichtspunkten die Mittelprüfung vornimmt und daher auch über die längste und vielseitigste Erfahrung verfügt.

1. Prüfung von Fungiziden und Mitteln zur Bekämpfung von Unkräutern

Prüfung von Beizmitteln. Die Methodik zur Prüfung von Beizmitteln kann wohl als am besten durchgearbeitet bezeichnet werden. Von einem brauchbaren Beizmittel wird verlangt, daß es die Krankheitskeime in ausreichendem Maße abtötet, andererseits aber die Keimfähigkeit des behandelten Saatgutes nicht schädigt. Ebenso wie in der Human-Medizin hat man versucht, die Brauchbarkeit eines Pflanzenschutzmittels durch den chemotherapeutischen Index nach Ehrlich[1]) $\delta = c/t$ festzulegen. Binz und Bausch[2]) haben diesen Index zuerst in die Pflanzenpathologie eingeführt. Weiter haben Gaßner[3]) und Gaßner und

[1]) Ehrlich, P., Die experimentelle Chemotherapie der Spirillosen. Berlin 1910.

[2]) Binz, A., und Bausch, H., Versuch einer Chemotherapie des Gerstenbrandes. Ztschr. f. angew. Chem. **35**, 1922, 241—243.

[3]) Gaßner, G., Biologische Grundlagen der Prüfung von Mitteln zur Steinbrandbekämpfung. Arb. a. d. Biol. Reichsanst. **11**, 1923, 339—397.

Esdorn[1]) den chemotherapeutischen Index der Bewertung von Beizmitteln zugrunde gelegt. Als Dosis curativa läßt sich nach Gaßner diejenige Konzentration eines Mittels bezeichnen, die gerade ausreichend ist, um den Erreger einer Krankheit unschädlich zu machen, während Dosis toxica diejenige Konzentration ist, die die allererste gerade feststellbare Schädigung des Wirtes hervorruft. Gegen die schematische Einführung des chemotherapeutischen Index hat sich Vogt[2]) gewandt. Er weist darauf hin, daß das aus dem Grunde nicht angängig ist, weil durch die Beizung des Samenkornes nicht ein infizierter oder gar erkrankter Organismus geheilt werden soll, sondern daß es sich um eine Maßnahme handelt, um eine drohende Infektion von dem gesunden Organismus abzuwenden. Vogt schlägt als Formel für die Wirksamkeit eines Beizmittels folgende vor: $B = \frac{kW}{kP}$. Dabei ist kW die Konzentration, die die Wirtspflanze eben deutlich schädigt, kP die für die Abtötung des Schädlings erforderliche Mindestkonzentration.

Vom Deutschen Pflanzenschutzdienst wird die Prüfung von Beizmitteln nach folgenden Richtlinien[3]) durchgeführt:

1. Vorprüfung. Die Feldversuche sind wenigstens mit 2 Konzentrationen bzw. Aufwandmengen auszuführen, und zwar mit der vom Hersteller als wirksam angegebenen und einer niedrigeren Konzentration bzw. Aufwandmenge. Über die Höhe der zur Anwendung kommenden Konzentration bzw. Aufwandmenge wird unter Mitwirkung des Herstellers unter den 3 Vorprüfstellen eine Einigung herbeigeführt.

Neben Versuchen mit unbehandelten Proben werden stets auch solche mit einem Mittel erprobter Wirksamkeit (Vergleichsmittel) in demselben Verfahren wie das angemeldete Mittel durchgeführt.

Das Saatgut soll einen normalen Wassergehalt aufweisen (11—16%). Für die Versuche mit Weizen wird brandbuttenfreies Saatgut verwendet, das mit Tilletiasporen (0,2 g auf 100 g Weizen) infiziert ist. Das Roggensaatgut darf nicht mehr als zu 5% von gewöhnlichen Schimmelpilzen befallen sein.

Die Versuche zur Bestimmung der Keimfähigkeit und Triebkraft des unbehandelten und des gebeizten Getreides werden nach den „Technischen Vorschriften für die Prüfung von Saatgut"[4]) angesetzt. Triebkraftversuche dürfen auch in Sand von 0,75—1,5 mm Korngröße ausgeführt werden.[5]) Treten bei den Triebkraftversuchen Schäden auf, so ist die Bestimmung der Triebkraft außerdem noch in mittlerem Ackerboden ($p_H = 6—7$, wässerige Ausschüttelung) aus-

[1]) Gaßner, G., und Esdorn, I., Beiträge zur Frage der chemotherapeutischen Bewertung von Quecksilberverbindungen als Beizmittel gegen Weizensteinbrand. Arb. a. d. Biol. Reichsanst. **11**, 1923, 373—385.

[2]) Vogt, E., Methoden der Schädlingsbekämpfung II. Ztrbl. Bakt. Abt. II **59**, 1923, 55—79.

[3]) Methoden zur Prüfung von Pflanzen- und Vorratsschutzmitteln. Mitt. a. d. Biol. Reichsanst. **55**, 1937, 270.

[4]) Technische Vorschriften für die Prüfung von Saatgut. Landwirtschaftl. Versuchsstationen 107.

[5]) Volk, A., Die Untersuchung des Saatgutes auf Fusariumbefall. Nachrichtenbl. f. d. Dtsch. Pflanzenschutzdienst. **6**, 1926, 2—3.

zuführen. Die Triebkraftversuche sind nach Möglichkeit nicht nur bei 18—22° C, sondern auch bei 6—10° C durchzuführen. Die Kontrolle der Versuche erfolgt an den in den „Technischen Vorschriften" vorgeschriebenen Terminen. Die Triebkraftversuche 6—10° C werden nach 3 Wochen kontrolliert.

Die Feldversuche werden auf je 3 Beeten von je 3 qm mit einer Sorte oder Herkunft, bei Hafer und Gerste mit 2 Sorten oder Herkünften ausgeführt. Bei Gerste werden auf jedes Beet 300 Körner bei einem Reihenabstand von 20 cm einzeln ausgelegt. Bei Weizen und Hafer ist Drillsaat anzuwenden, und zwar sind bei Weizen 25 g auf jedes Beet zu säen, bei Hafer die ortsübliche Menge.

Bei den Feldversuchen werden die Niederschläge während der ersten 6 Wochen nach der Aussaat, die Bodentemperatur, Bodenreaktion und Bodenfeuchtigkeit zur Zeit der Aussaat ermittelt.

Bei den Versuchen zur Prüfung von Mitteln gegen Weizensteinbrand *(Tilletia tritici* und *T. levis)* wird bei der Ernte die Zahl der kranken und gesunden Ähren ermittelt, bei den Versuchen gegen Haferflugbrand *(Ustilago avenae)* die kranken und gesunden Rispen. Bei der Prüfung von Mitteln gegen die Streifenkrankheit der Gerste *(Helminthosporium gramineum)* werden die gesunden und kranken Pflanzen ausgezählt. Fusariumversuche werden nur im Gewächshaus durchgeführt, da sich herausgestellt hat, daß die früher übliche Auszählung der Pflanzen im Herbst und Frühjahr vielfach kein Urteil über die Brauchbarkeit eines Mittels zulassen, weil die äußeren Einflüsse eine ausschlaggebende Rolle für die Entwicklung der Pflanzen während des Winters spielen.

Die Versuche werden bei der Vor- und Hauptprüfung in derselben Weise durchgeführt. Bei der Vorprüfung von Mitteln gegen Weizensteinbrand sind auch Laboratoriumsversuche mit Sporen vorgeschrieben. Die Einzelheiten der Prüfungsmethoden sind aus den Richtlinien für die Prüfung von Beizmitteln zu entnehmen.[1])

Außer auf die in diesen Richtlinien aufgeführten Methoden soll noch auf einige weitere hingewiesen werden.

Um für die Laboratoriumsversuche mit Weizensteinbrand einen gleichmäßigeren Nährboden zu haben, hat Krauß[2]) vorgeschlagen, statt Erde Schiefermehl zu verwenden. Da aber dieses Schiefermehl erst durch Behandlung mit Kalkwasser und mehrmaliges Auswaschen mit Leitungswasser für die Versuche geeignet ist und es außerdem meistens durchaus erwünscht ist, die Versuche unter verschiedenen Bedingungen anzusetzen, hat die Methode von Krauß keine weitere Verbreitung erfahren. Für die Prüfung von Trockenbeizmitteln sind von Pichler[3]) und Esdorn[4]) weitere Methoden vorgeschlagen worden. Nach

[1]) Methoden zur Prüfung von Pflanzen- und Vorratsschutzmitteln. Mitt. a. d. Biol. Reichsanst. **55**, 1937, 270.

[2]) Krauß, J., Beitrag zur Methodik der Beizmittelprüfung im Laboratorium. Nachrichtenbl. f. d. Dtsch. Pflanzenschutzdienst **8**, 1928, 71—72.

[3]) Pichler, F., Eine Methode zur Überprüfung von Trocken- (Staub-) Beizmitteln im Laboratorium. Chemiker-Ztg. **49**, 1925, 879—880; ders., Erprobung von Saatgutbeizmitteln im Laboratorium. I. Gegen Weizensteinbrand. Ztschr. f. Pflanzenkrankh. u. -schutz **45**, 1935, 114—131.

[4]) Esdorn, I., Die Feststellung der Wirkung von Trockenbeizmitteln im Laboratoriumsversuch. Angew. Bot. **10**, 1928, 178—186.

beiden Methoden wird zur Beobachtung der Sporenkeimung das Weizenkorn in einem Tropfen Wasser abgespült, und es werden darauf die in dem Wassertropfen vorhandenen Konidien festgestellt.

Für die Prüfung von Mitteln gegen Fusarium im Laboratorium sind Methoden von Winkelmann[1]) und Wolff[2]) beschrieben worden. Bei der ersteren Methode wird natürlich infiziertes Saatgut verwendet. Wolff verwendet künstlich infizierte Körner, die durch ½stündiges Tauchen in eine Konidienaufschwemmung von *Fusarium culmorum* gewonnen werden.

Versuche mit Mitteln zur Bekämpfung des Weizensteinbrandes und Haferflugbrandes können auch im Gewächshaus durchgeführt werden. Die Pflanzen kommen jedoch nur dann zur Ähren- bzw. Rispenbildung, wenn sie zusätzlich künstlich belichtet werden.[3])

Zusammenfassend kann gesagt werden, daß die Laboratoriumsmethoden für die Prüfung von Beizmitteln die Gewächshaus- bzw. Feldversuche nicht ersetzen können. Diese Methoden ermöglichen aber schon insofern eine Auswahl der Mittel, als man die Mittel, die bereits im Laboratoriumsversuch versagen, ausscheiden kann.

Für die Prüfung von Mitteln zur Bekämpfung pilzlicher Krankheitserreger im Obst-, Wein- und Ackerbau sind zwar eine Reihe von Laboratoriumsmethoden beschrieben worden, die sich aber meist darauf beschränken, leicht in Kultur zu haltende Pilze in die Lösung der zu prüfenden Mittel zu bringen.[4]) Abgesehen davon, daß von der Wirkung eines Mittels gegen einen Pilz nicht auf die gegen andere geschlossen werden kann, weichen die Methoden meist so von den natürlichen Verhältnissen ab, daß sie für die Mittelprüfung ohne praktische Bedeutung geblieben sind. Vor allem ist es nicht angängig, die Erreger unabhängig von der Wirtspflanze der Einwirkung der Mittel auszusetzen, da man z. B. bei den kupferhaltigen Mitteln zum Teil noch einen Einfluß der Wirtspflanze auf das Fungizid annehmen muß. Außerdem spielen vielfach der Gesundheitszustand der Pflanze und Außenfaktoren eine große Rolle bei der Wirkung eines Mittels. Deshalb sind Freiland- bzw. Gewächshausversuche für die Beurteilung solcher Mittel unerläßlich. Neuerdings geht das Bestreben dahin,

---

[1]) Winkelmann, A., Eine Methode zur Prüfung von Mitteln gegen Fusarium im Laboratorium. Nachrbl. f. d. Dtsch. Pflanzenschutzdienst **13**, 1933, 49—50.

[2]) Wolff, F., Eine Laboratoriumsmethode zur schnellen Prüfung von Saatgutbeizmitteln (bes. zur Fusarium-Bekämpfung). Pflanzenbau, -schutz und -zucht **10**, 1933, 228—233.

[3]) Voß, J., Die Unterscheidung der Weizensorten am Korn und im Laboratoriumsversuch. Mitt. a. d. Biol. Reichsanst. **50**, 1935, 54.

[4]) Schmidt, E. W., Neue Methoden für mykologische und phytopathologische Arbeiten. Ztrbl. Bakt. Abt. II **61**, 1924, 378—382; McCallan, S. E. A., Studies on fungicides II. Testing protective fungicides in the laboratory. Corn. Univ. Agric. Exp. Stat. Memoir **128**, 1930, 8—24; Goodwin, W., Salmon, E. S., and Ware, W. M., The action of certain chemical substances on the zoospores of *Pseudoperonospora humili (Miy. et Takah.)* Wils. Journ. Agric. Sci. **19**, 1929, 185—200; Uppal, B. N., Toxicity of organic compounds to the spores of *Phytophthora colocasiae Rac.* Journ. Agr. Res. **32**, 1926, 1069—1097; Palmiter, D. H., and Keith, G. W., The toxicity of copper-lime-arsenic mixtures to certain phytopathogenic fungi grown on malt agar plates. Journ. of Agr. Res. **55**, 1937, 439—452.

die Prüfung dadurch sicherer zu gestalten, daß man die Krankheit durch künstliche Infektion im Freiland[1]) oder im Gewächshaus[2]) hervorruft.

Im folgenden sollen einige Beispiele für die Durchführung von Freilandversuchen gegeben werden.

Prüfung von Mitteln gegen Fusikladium. Für die Versuche sind je 5 Bäume gleicher Sorte und gleichen Alters zu wählen. Die Spritzungen werden zu den üblichen Terminen vorgenommen. Bei der Ernte wird die Zahl und der Prozentsatz der stark, mittel, schwach und nicht von Fusikladium befallenen Früchte ermittelt.[3])

Die Prüfung von Mitteln gegen Fusikladium im Freiland ist in sehr starkem Maße von klimatischen Verhältnissen abhängig, und es ist gerade bei der Prüfung dieser Mittel erstrebenswert, die Prüfung ins Laboratorium oder Gewächshaus zu verlegen. Die Gewächshausversuche waren erst möglich, nachdem künstliche Infektionen mit Fusikladium gelangen. Hamilton[4]) verwendete besondere Infektionskammern, die es ermöglichten, eingetopfte Bäumchen feucht genug zu halten, damit die Infektionen angingen. Er suchte insbesondere die Frage zu klären, wann vor bzw. nach der Infektion die Anwendung der Mittel erfolgen muß. Infolgedessen bespritzte oder bestäubte er die Bäumchen in verschiedenen Abständen vor oder nach der Infektion. Auch Küthe[5]) und Winkelmann und Holz[6]) sind Infektionen mit Fusikladium inzwischen gelungen, so daß die Prüfung von Mitteln gegen Fusikladium im Gewächshaus keine Schwierigkeiten mehr macht.

Für die Prüfung von Mitteln gegen Krankheiten des Weinstocks sind eingehende Richtlinien für solche gegen Peronospora, Roten Brenner *(Pseudopeziza tracheiphila)* und Oidium ausgearbeitet worden.[7]) Da das Auftreten der Peronospora in besonders starkem Maße von Witterungsverhältnissen abhängig ist, hat man vielfach versucht, die Prüfung solcher Mittel ins Laboratorium oder Gewächshaus zu verlegen. Die Methode von Kotte[8]), bei der Konidienaufschwemmungen in die zu prüfenden Mittel gebracht werden, entspricht in

---

[1]) Zillig, H., und Niemeyer, L., Methode zur Prüfung von Peronospora-Bekämpfungsmitteln im Freiland unter Anwendung künstlicher Infektion. Mitt. a. d. Biol. Reichsanst. **55**, 1937, 39—41.

[2]) Staudermann, W., Methode zur Prüfung von Peronospora-Bekämpfungsmitteln. Ebd. 43—54; Hampp, H., und Jehl, J., Zwei neue Methoden zur Prüfung der pilztötenden Wirkung der Hopfenperonospora-Bekämpfungsmittel. Ebd. 55—60.

[3]) Vgl. auch Winkelmann, Mitt. a. d. Biol. Reichsanst. **55**, 1937, 22.

[4]) Hamilton, J. M., Studies on the fungicides action of certain dusts and sprays in the control of apple scab. Phytop. **21**, 1931, 445—523.

[5]) Küthe, K., Zur Infektion und Kultur des Apfelschorfes *Venturia inaequalis (Cooke)* Aderhold. Gartenbauwiss. **9**, 1935, 405—420.

[6]) Winkelmann, A., und Holz, W., Beiträge zur Biologie und Bekämpfung des Apfelschorfes *(Fusicladium dendriticum (Wallr.) Fckl.)* II. Ztrbl. Bakt. Abt. II, **94**, 1936, 196—215.

[7]) Winkelmann, A., Richtlinien für die amtliche Prüfung von Mitteln zur Bekämpfung von Krankheiten und Schädlingen im Weinbau. Mitt. a. d. Biol. Reichsanst. **55**, 1937, 43—54.

[8]) Kotte, W., Laboratoriumsversuche zur Chemotherapie der Peronosporakrankheit. Ztrbl. Bakt. Abt. II, **61**, 367—378.

keiner Weise den natürlichen Bedingungen. Bei der von Görnitz[1]) beschriebenen Methode werden abgeschnittene Blätter künstlich infiziert. Bei dieser Methode faulen aber die Blätter nach 10 Tagen, so daß dann der Versuch abgebrochen werden muß. Eine Methode zur Prüfung von Mitteln gegen Peronospora, die den natürlichen Bedingungen weitgehend entspricht, ist von Staudermann[2]) ausgearbeitet worden. Um die Prüfung von Peronosporamitteln im Freiland sicherer zu gestalten, ist von Zillig und Niemeyer[3]) versucht worden, die Reben im Freien künstlich zu infizieren. Bei der Bewertung der Mittel nach dem Augenschein wird folgende Skala zugrunde gelegt:

1 = Wirkung sehr gut
2 = „ gut
3 = „ noch ausreichend
4 = „ nicht ausreichend
5 = „ völlig ungenügend

Außerdem wird der Lederbeerenbefall nach dem Augenschein folgendermaßen beurteilt:

0 = kein Befall
1 = sehr schwacher Befall (vereinzelt bis 5%)
2 = schwacher Befall (gleichmäßig bis 10%)
3 = mäßiger Befall (gleichmäßig bis 25%)
4 = starker Befall (bis 50%)
5 = sehr starker Befall (über 50%)

Für die Prüfung von Mitteln gegen Oidium sind nur Freilandversuche vorgesehen. Die Bewertung erfolgt nach dem Augenschein wie bei der Peronospora nach dem Befall an den Blättern.

Bei der Prüfung von Mitteln gegen den roten Brenner sind Laboratoriums-, Gewächshaus- und Freilandversuche vorgesehen. Bei den Laboratoriumsversuchen wird die Wirkung der Mittel auf die Askosporen geprüft. Bei den Gewächshausversuchen werden Topfreben nach der Behandlung künstlich infiziert. Zur Feststellung der Wirkung wird der Prozentsatz der befallenen Blätter angegeben. Um bei den Freilandversuchen sicher eine Infektion zu erreichen, wird unter den Stöcken trockenes befallenes altes Reblaub ausgebreitet. Die Bewertung wird nach dem Augenschein unter Zugrundelegung der bei Peronospora angegebenen Skala vorgenommen.

Bei den Mitteln, die im belaubten Zustande der Pflanzen zur Anwendung kommen, ist eine Prüfung der Wirkung auf die Pflanze unbedingt erforderlich. Bei Mitteln im Obstbau werden deshalb in besonderen Versuchen Apfel-, Birnen- und Kirschenzweige gespritzt. Im Weinbau werden für die Versuche drei er-

---

[1]) Görnitz, K., Methoden zur Prüfung von Pflanzenschutzmitteln IV. Mitt. a. d. Biol. Reichsanst. **46**, 1933, 5—59.

[2]) Staudermann, W., Methode zur Prüfung von Peronosporamitteln im Gewächshaus. Mitt. a. d. Biol. Reichsanst. **55**, 1937, 43—54.

[3]) Zillig, H., und Niemeyer, L., Methode zur Prüfung von Peronospora-Bekämpfungsmitteln im Freiland unter Anwendung künstlicher Infektion. Mitt. d. Biol. Reichsanst. **55**, 1937, 39—41.

fahrungsgemäß als empfindlich bekannte Rebsorten gewählt. Die aufgetretenen Verbrennungen werden zahlenmäßig ausgedrückt:

0 = keine Verbrennungen
1 = Spuren von Verbrennungen
2 = geringe Verbrennungen (Rand- und Spitzenverbrennungen)
3 = mittelstarke Verbrennungen (halbe Blätter verbrannt)
4 = starke Verbrennungen (ganze Blätter verbrannt)

Prüfung von Kohlherniemitteln. Die Ergebnisse der Prüfung von Kohlherniemitteln im Freiland[1]) sind oft so schwankend, daß Bremer, Wehnelt und Brandenburg[2]) dazu übergegangen sind, nur noch Gewächshausversuche auszuführen. Bei diesen Versuchen wird der Boden mit einer bestimmten Zahl von Sporen des Erregers vermischt.

Prüfung von Unkrautbekämpfungsmitteln.[3]) 1. Unkräuter auf Wegen und Plätzen. Für die Versuche werden stark verunkrautete Flächen gewählt. Bei Abschluß der Versuche — im allgemeinen im Herbst — wird festgestellt, welche Pflanzen durch die Behandlung nicht abgetötet wurden.

2. Hederich und Ackersenf. Die Versuche werden auf Flächen, die einen möglichst gleichmäßigen Bestand von Hederich oder Ackersenf haben, durchgeführt. Stehen solche Flächen nicht zur Verfügung, so kann durch Einsäen von *Sinapis arvensis* Versuchsmöglichkeit geschaffen werden. Bei Spritzmitteln soll das Versuchsstück mindestens eine Spritzenbreite haben. Vor der Anwendung der Mittel werden auf den zu behandelnden Flächen 10, auf den als unbehandelt vorgesehenen Flächen 3 Teilstücke von je 1 qm Größe abgesteckt und die Zahl der vorhandenen Unkrautpflanzen festgestellt. 8—10 Tage nach der Behandlung werden die Unkrautpflanzen auf den Teilstücken nochmals ausgezählt. Die Wirkung der Mittel wird außerdem zur Zeit der Blüte der Unkrautpflanzen nach dem Augenschein beurteilt.

2. Prüfung von Pflanzenschutzmitteln gegen tierische Schädlinge

Die biologische Prüfung eines Giftes im Tierversuch soll ein zuverlässiges Urteil über die Wirkungsweise und den Wirkungsgrad ermöglichen.

Der Vergiftungsverlauf, d. h. die Reaktion des Tieres nach Aufnahme des Giftes, kann unter verschiedenen Bedingungen sehr verschiedenartig sein. Für den Versuchsansteller muß es darauf ankommen, die für die Prüfung des Giftes gewünschten Bedingungen zu schaffen und während des Versuches konstant zu halten. Neben den Außenfaktoren wie Temperatur, Feuchtigkeit, Sonnenstrahlung und andere ist für den Vergiftungsverlauf entscheidend die Beschaffenheit des Tiermaterials. Individuelle Eigenschaften wie Alter, Entwicklungsstadium, Rasse, Geschlecht, Ernährungszustand und die physiologische Disposition sind

[1]) Winkelmann, A., Richtlinien für die Prüfung von Mitteln gegen Kohlhernie. Mitt. a. d. Biol. Reichsanst. **55**, 1937, 23.

[2]) Bremer, H., Wehnelt, B., und Brandenburg, E., Zur Prüfung von Bekämpfungsmitteln gegen Kohlhernie. Ebd. 61—80.

[3]) Winkelmann, A., Richtlinien für die Prüfung von Unkrautbekämpfungsmitteln. Ebd. 29—30.

bei einer Giftprüfung zu berücksichtigen. Gewisse Abweichungen von dem normalen Verhalten einer Art und auch eines Entwicklungsstadiums treten immer als individuelle Variabilität einer Population in Erscheinung. In einer bestimmten Größenordnung vorhandene Varianten sind physiologisch verschieden potenziert, und daraus ergibt sich auch eine geringere oder größere Widerstandsfähigkeit gegen Gifteinwirkungen. Die Mittelvariante umfaßt die größte Individuenzahl einer Population und ist für die Beurteilung einer Giftwirkung allein maßgeblich, alle Abweichungen können unter einwandfreien Bedingungen als „Streuung" (Johannsen)[1]) aufgefaßt werden.

Es können im folgenden nur Richtlinien zusammengestellt werden, die von grundsätzlicher Bedeutung für Mittelprüfungsverfahren des deutschen Pflanzenschutzdienstes sind. Eine Berücksichtigung spezieller Fragen, z. B. der Tierhaltung, der Anwendung und der Einrichtung von Apparaturen würde über den gestellten Rahmen hinausgehen, zumal derartige Einzelheiten in zahlreichen Veröffentlichungen der Fachliteratur eingehend erörtert werden und zum größten Teil in den „Mitteilungen der Biologischen Reichsanstalt für Land- und Forstwirtschaft" 1937, Heft 55 zusammengestellt sind. Die Methoden der biologisch-technischen Prüfungsverfahren unterliegen einer dauernden Weiterentwicklung und Verbesserung. Verlangt wird aber von jeder Prüfungsmethode, daß sie den Bedürfnissen des Tier- und Pflanzenkörpers in physiologischer und ökologischer Hinsicht angepaßt ist. Die Innehaltung und Beachtung der Existenzbedingungen des Organismus ist daher besonders im Laboratoriumsversuch die erste Forderung.

Zur Prüfung eines Mittels ist ein Laboratoriumsversuch (oder Gewächshausversuch) unter genau kontrollierbaren Bedingungen, sowie ein unter natürlichen Verhältnissen stattfindender Freilandversuch erforderlich.

Einheitlichkeit und Gleichartigkeit der Versuchsbedingungen. Im Laboratorium werden unter gleichen Bedingungen folgende Versuchsreihen angesetzt:

1. Versuche mit dem zu prüfenden Mittel.
2. Versuche mit einem bekannten Vergleichsmittel.
3. Versuche ohne Giftgaben mit Normalfutter.
4. Versuche ohne Giftgaben und ohne Futter (Hungerversuch).

Bei diesen Versuchen werden die vom Hersteller des Mittels gegebenen besonderen Anweisungen eingehalten. Das Vergleichsmittel muß in seiner Anwendungsweise und seiner physikalischen Beschaffenheit mit dem zu prüfenden Mittel übereinstimmen und in seiner Wirkung bekannt sein. Ebenso muß der wirksame Stoff natürlich in beiden Mitteln derselbe sein. Handelt es sich um einen völlig neuen chemischen Wirkstoff, so muß als Vergleichsmittel das für die Tierart bisher am besten wirksame Mittel gewählt werden. Der Vergleichsversuch ohne Giftgaben mit Normalfutter ist zur Kontrolle des Gesundheitszustandes der Tiere notwendig, und zeigt eine etwa vorhandene natürliche Sterblichkeit oder die Einwirkung ungünstiger Versuchsbedingungen an. Der

[1]) Johannsen, W., Experimentelle Grundlagen der Deszendenztheorie in: Kultur der Gegenwart. Leipzig 1914.

Parallelversuch mit hungernden Tieren läßt gegenüber Fraßgiften, die eine fraßabschreckende Wirkung haben, die Zeit des Hungertodes erkennen.

Sämtliche zu einer Reihe gehörenden Versuche müssen bei gleichen Temperaturen gehalten werden. In den meisten Fällen wird die im Laboratorium oder Gewächshaus herrschende Temperatur (19—23°) ausreichen. Ebenso wichtig ist gleichbleibende Luftfeuchtigkeit. Zur Erzielung höherer Feuchtigkeitsgrade, als sie im Laboratorium oder Gewächshaus vorhanden sind, müssen besondere Zuchtschalen (Janisch)[1]) mit einem Salzbrei (Obermillersche Salzbreimethode) verwandt werden. Der Feuchtigkeitsgrad ist dabei wieder von dem benutzten Salz, z. B. K_2SO_4, KNO_3, KCl usw., abhängig.

Das Hauptaugenmerk ist beim biologischen Versuch auf Eignung und Homogenität der Versuchstiere zu lenken. Ist ein Mittel gegen eine bestimmte Tierart oder Tiergruppe zu prüfen, so hat der Versuchsansteller die genannte Art oder ein geeignetes Tier dieser Gruppe zu wählen. Handelt es sich um eine Insektenart, so ist für jeden Versuch eine möglichst große Zahl Larven oder Imagines der gleichen Population, des gleichen Häutungs- und Altersstadiums anzusetzen. Erste und letzte Entwicklungsstadien (Eiräupchen und verpuppungsreife Larven) sind für solche Versuche ungeeignet. Bei einer leicht in Zucht zu haltenden Art sind bei gutem Gesundheitszustand mindestens 20—30 Tiere für den Vieltierversuch zu verwenden. Für den Einzeltierversuch sind 10 Einzeltiere gesondert parallel zu beobachten. Natürlich müssen für die übrigen Versuche derselben Reihe die gleiche Tierart und gleiche Stadien ausgesucht werden. Auch die morphologisch-anatomische Beschaffenheit des Tierkörpers ist bei der Wahl der Versuchstiere zu berücksichtigen. Insekten mit stark verkrustetem Chitinskelett oder besonders dichter Behaarung wird man nicht zur Prüfung eines Berührungsgiftes nehmen können. Die Dicke der Chitinschicht nimmt von jüngeren zu älteren Häutungsstadien zu, und ebenso wächst mit dem Alter die Widerstandsfähigkeit der Art. Bei einzelnen Insektenarten ist eine überaus hohe artspezifische Resistenz gegen bestimmte Gifteinwirkungen festgestellt, die in der physikalisch-chemischen Struktur des Organismus begründet ist. Die Berücksichtigung solcher Erfahrungen bei der Beurteilung einer Giftwirkung ist von besonderer Bedeutung. Insektenarten, die in der Zucht schon eine hohe Sterblichkeit besitzen, sind für jeden Versuch einer Mittelprüfung ungeeignet. Einwandfreies Tiermaterial kann in jedem Falle nur einer eigenen vom Ei ab genau kontrollierten Zucht entspringen. Ein sogenanntes Standardtier, also eine Art, mit der sich jeder beliebige Versuch anstellen läßt, kann es infolge der Vielgestaltigkeit der Reaktionsweise von Gift und Körperzellen niemals geben.

Auch die Futterpflanze muß gesund sein und gern genommen werden und darf in keiner Versuchsserie und keiner Zucht gewechselt werden. Futtergaben und Futterwechsel (nach Aufnahme des Giftfutters vom 4. Tage ab unvergiftetes Futter) müssen zur gleichen Zeit in der ganzen Reihe erfolgen.

---

[1]) Janisch, E., Untersuchungen über die Ökologie und Epidemiologie der Nonnen. Arb. a. d. Biol. Reichsanst. **20**, 1933, 277. — Physiologische Grundlagen der Nonnenprognose. Anz. f. Schädlingskunde **12**, 1936, 77—82.

Die Anwendung der zu prüfenden Mittel muß ebenfalls einheitlich vorgenommen werden. Eine gleichmäßige Dosierung von Spritz- und Stäubemitteln ist eine Notwendigkeit. Hierzu sind im Laboratorium Dosierungsapparate geeignet, wie sie für Spritzflüssigkeiten von Trappmann und Nitsche[1]), für Stäubemittel von Lang und Welte[2]) (Dosierungsglocke) beschrieben wurden. Einen für Spritz- und Stäubemittel geeigneten Dosierungsapparat hat Görnitz[3]) konstruiert. Die anzuwendenden Konzentrationen sind meist vom Hersteller der Mittel angegeben, anderenfalls muß durch empirische Versuche die wirksamste, dabei niedrigste Konzentration ermittelt werden. Bei Freilandversuchen müssen größere trag- oder fahrbare Spritz- oder Stäubegeräte Verwendung finden.

Die Auswertung der Tierversuche erfordert vom Versuchsansteller große Erfahrung und einen sicheren Blick für Fehlerhaftes und Richtiges. Die Kontrollen, d. h. die Untersuchung des Gesundheitszustandes nach einer bestimmten Zeit seit Versuchsbeginn sowie die Feststellung der Fraßmenge, sind je nach der Giftart, ob es sich um Fraß- oder Berührungsgifte handelt, zu bestimmten und regelmäßigen Zeiten durchzuführen.

Laborversuche. Bei Fraßgiften gegen Insekten soll der Versuch sowohl im Einzel- wie im Vieltierkäfig 14 Tage lang einer Kontrolle unterstehen, dabei wird vom ersten bis dritten Tage vergiftetes, vom vierten Tage ab in der ganzen Reihe unvergiftetes Futter gegeben, vorausgesetzt, daß bis zu dieser Zeit das Giftfutter aufgenommen worden ist. Die Auszählung der toten bzw. kranken Tiere, sowie die Angabe der aufgenommenen Futtermenge soll im Einzeltierversuch täglich, im Vieltierversuch am 2., 4., 6., 8., 10. und 14. Tage erfolgen. Zeigen Versuchstiere bereits vor Versuchsbeginn eine geringe Freßlust, so läßt man sie einen Tag hungern. Die Fraßmenge wird in Zahlenwerten von 0—5 angegeben:

0 = kein Fraß
1 = Fraßspuren
2 = geringer Fraß
3 = mittelstarker Fraß
4 = starker Fraß
5 = sehr starker Fraß

Jeder Versuch ist im allgemeinen bis zum Tod des letzten Tieres oder bis zur scheinbaren völligen Gesundung zu beobachten. Tiere, die einen Vergiftungsversuch überstanden haben, dürfen zu keiner weiteren Prüfung mehr verwandt werden. Als tot kann ein Tier angesprochen werden, wenn es auf mechanische Reize keine erkennbaren Lebenszeichen mehr äußert. Schwieriger ist die Bewertung einer Giftwirkung bei großen Tierkolonien, z. B. Blutlaus, Blattlaus, Schmierlaus. Eine Auszählung der Tiere wäre eine unendlich mühselige Methode, die dazu noch keine Genauigkeit besonders bei viviparen oder ovoviviparen

---

[1]) Trappmann, W., und Nitsche, G., Eine einfache Dosierungsvorrichtung bei Laboratoriumsversuchen. Nachrichtenbl. f. d. Dtsch. Pflanzenschutzdienst **14**, 1934, 51—52.

[2]) Lang, W., und Welte, E., Zur Prüfung staubförmiger Erdflobmittel. Nachrichtenbl. f. d. Dtsch. Pflanzenschutzdienst **10**, 1930, 75—76.

[3]) Görnitz, K., Methoden zur Prüfung von Pflanzenschutzmitteln. Mitt. a. d. Biol. Reichsanst. f. Land- u. Forstw. Berlin-Dahlem **46**, 1933, 5.

Tieren beanspruchen kann. Man schätzt daher in der oben angegebenen Größenordnung:

0 = keine Tiere tot..... = 0%
1 = wenig Tiere tot ..... = 20%
2 = Tiere teilweise tot..... = 50%
3 = Tiere größtenteils tot . = 80%
4 = Tiere fast alle tot ..... = 90—95%
5 = alle Tiere tot ..... = 100%

Sterben in dem ohne Gift angesetzten Versuch etwa 50% der Tiere infolge anderer Ursachen, so ist die ganze Versuchsreihe nicht auswertbar. In derselben Weise sind mit Zahlenwerten auch die durch die Giftbehandlung sich zeigenden Schäden der Pflanze auszudrücken (Verbrennungen). Versuche, bei denen eine Bewertung schwierig erscheint, sind am besten zu wiederholen. Auf die Abhängigkeit der Kotmenge (besonders bei Insekten) von der Fraßgiftwirkung sei besonders hingewiesen. Die Berücksichtigung der Kotmenge wird in den meisten Fällen zu einer einwandfreien Bewertung beitragen, denn die Kotmenge ist von der Lebensdauer abhängig, und nach der Lebensdauer wird die Wirkung des Mittels beurteilt.

Geringe Kotmenge — kurze Lebensdauer — gute Wirksamkeit
Große „ — „ „ — genügend wirksam
Geringe „ — lange „ — fraßabschreckend
Große „ — „ „ — ungenügend wirksam

Kotmengen sind quantitativ anzugeben mit der Zahl der abgetöteten Tiere.

Bei Berührungsgiften kann von Einzeltierversuchen abgesehen werden. Die Kontrollen im Vieltierversuch müssen gleichzeitig in kürzeren Zeitabständen erfolgen und sind erstmalig 2 Stunden nach der Behandlung vorzunehmen und ebenfalls über 14 Tage auszudehnen. Mittelprüfungen gegen saugende Insekten, z. B. Blattläuse und Spinnmilben sind an befallenen Topfpflanzen oder abgeschnittenen Zweigen durchzuführen. Die Tiere sind an der Nährpflanze zu behandeln, und bei den Kontrollen ist der „Bodenfall" (herabgefallene Tiere) durch Schätzung mit anzugeben. Bei Blutlausmitteln ist auf die Wachslöslichkeit zu achten und nach Nitsche[1]) zu bewerten.

Zur Prüfung von Berührungsgiften als Winter- und Sommerspritzmittel eignen sich fast alle Eigelege von Schadinsekten. Leicht zu beschaffen sind immer Eier vom Apfelblattsauger und der Apfelblattlaus. Die abgeschnittenen Zweige werden in das Mittel getaucht, die Flüssigkeit läßt man abtropfen und beobachtet die so behandelten Eier die Schlüpfzeiten hindurch. Die Tauchzeit beträgt bei Winterspritzmitteln eine Minute, bei Sommerspritzmitteln 15 Sekunden. Neben den Laborversuchen sind diese Mittel auch im Freiland durchzuprüfen.

Die Prüfung von Ködergiften. Bei im Boden lebenden Insektenlarven, z. B. Tipuliden, sind die natürlichen Verhältnisse im Versuchsgefäß möglichst nachzuahmen. Die Gefäße sind groß zu wählen, Feuchtigkeit und Tem-

[1]) Nitsche, G., Die Bestimmung des Wachslösungsvermögens von Blutlausmitteln. Nachrichtenbl. f. d. Dtsch. Pflanzenschutzdienst **13**, 1933, 9—10 u. 18.

peratur sind besonders sorgfältig zu erhalten. Dabei sind Versuchsreihen anzusetzen, die

1. nur Giftköder enthalten,
2. Giftköder und unvergiftetes Futter,
3. ein Vergleichsversuch mit unvergiftetem Futter,
4. ein Hungerversuch.

Die Kontrollen sind jeden zweiten Tag 10 Tage lang auszuführen.

Räucher- und Vergasungspräparate werden in dicht schließenden Zellen, am besten im Gewächshaus erprobt. Die erforderlichen Feuchtigkeitsgrade müssen auch hier vorhanden sein. Nach Beendigung der Durchgasung sind die Kontrollen auf abgetötete Tiere (z. B. Spinnmilben) und auf den Gesundheitszustand der Pflanzen auszuführen. Nach 4 und 10 Tagen erfolgen weitere Durchsichten.

Zur Prüfung von Bodendesinfektionsmitteln wird eine Methode von Thiem[1]) angegeben. Zwei Blumentöpfe werden ineinander gestellt und der obere etwas überstehende mit Erde gefüllt. In den Zwischenraum der beiden Topfböden kommen mit etwas Erde die Versuchstiere (Erdraupen, Engerlinge, Drahtwürmer usw.). Die Ablauflöcher der Töpfe werden vergipst und der seitliche Zwischenraum zwischen Außen- und Innentopf wird mit Lehmbrei verschmiert. Die Kontrolle ist auf diese Weise sehr einfach, man hebt nur den oberen Topf heraus und zählt tote und lebende Tiere aus. Um die Durchdringungsfähigkeit des Mittels zu prüfen sind mehrere Töpfe mit verschiedenen Bodenarten anzusetzen. Die Mittel werden auf der Erde des obersten Topfes gleichmäßig verteilt. Dabei kann die Einwirkung auf die Pflanze im gleichen Topf gut beobachtet werden. Zur Prüfung von Mitteln gegen Insektenpuppen wird von Thiem ein besonderer Holzkasten verwandt, der, mit Erde gefüllt, Puppen in verschiedener Bodentiefe enthält. Unbehandelte Vergleichsversuche sind hier besonders wichtig.

Freilandversuche. Die Anlage von Freilandversuchen bedarf noch einiger Hinweise. Der Versuchsansteller ist hier immer von den örtlichen Verhältnissen abhängig und muß versuchen, seine Wünsche mit den gegebenen Bedingungen in Einklang zu bringen. Es können daher keine Einheitsmethoden angegeben werden, sondern nur Gesichtspunkte genannt werden, die bei Freilandversuchen immer zu berücksichtigen sind. Gleiche Versuchsreihen müssen natürlich zur gleichen Zeit und unter gleichen Außenbedingungen angesetzt werden. Alle Vorbehandlungen von Böden oder Kulturen müssen in der gleichen Weise erfolgen, ebenso ist auch die Auswertung in allen Vergleichs- und Parallelreihen gleichmäßig vorzunehmen. Es wird hierbei immer auf ein gutes Auge ankommen. Wenn möglich sind Schätzungen aber durch teilweise Auszählungen zu ergänzen. Pflanzenschädigungen, die offensichtlich durch die Behandlung entstanden sind, werden durch Schätzung in der Größenordnung 0—5 angegeben. Immer sind bei den Kontrollen die Witterungsbedingungen aufzuzeichnen, z. B. Niederschlagsmenge, Windrichtung, Temperaturen, Sonnenstrahlung. Versuchsflächen müssen gleich groß sein, gleiche Bodenverhältnisse und gleiche Düngung aufweisen.

[1]) Thiem, H., Beiträge zur Epidemiologie und Bekämpfung der Kirschfruchtfliege (*Rhagoletis cerasi*). Arb. phys. angew. Entom. Berlin-Dahlem **1**, 1934, 59.

Handelt es sich um Beobachtung von Bäumen oder Sträuchern, so ist auf gleiche Größe und Standortbedingungen zu achten. Genaue Anleitungen für die Prüfung von Spritz- und Stäubemitteln im Freiland geben Trappmann und Tomaszewski[1]) für Apfelsauger, Apfelblattlaus, (Zwetschen-)Schildlaus und beißende Insekten.

Es wurde erwähnt, daß für jeden Schädling entsprechend seiner Lebensweise eigene Prüfungsmethoden ausgearbeitet werden müssen. Im folgenden sollen nun einige Verfahren, die sich als brauchbar erwiesen haben, an einzelnen Gruppen von Schädlingen angeführt werden.

Methoden für Mittelprüfungen gegen Heu- und Sauerwurm im Weinbau sind von Winkelmann[2]) veröffentlicht worden. Zur Zeit eines starken Traubenwicklerfluges werden arsenhaltige Spritz- und Stäubemittel, 10 Tage nach dem Hauptflug Berührungsgifte angewandt. Zieht sich durch ungünstige Witterungsbedingungen die Flugzeit in die Länge, so sind für jede Generation zwei bis drei Spritzungen oder Bestäubungen nötig. Da der Wicklerbefall in einem Versuchsblock oft sehr ungleich sein kann, werden unbehandelte Parzellen schachbrettartig über den Block verteilt. Etwa 10 Tage nach der Behandlung werden beim Heuwurm mindestens 200 Blütenstände (Gescheine), bei der Sauerwurmbekämpfung ebensoviel Trauben auf die Wirkung der Mittel untersucht. Wird bei den Kontrollen ein so geringer Wicklerbefall festgestellt, daß auf 100 Gescheine oder Trauben weniger als 30 Larven entfallen, so kann diese Parzelle für den Versuch nicht mehr ausgewertet werden. Bei den Kontrollen der unbehandelten Vergleichsversuche sowie der Giftversuche werden die lebenden Larven gezählt. Werden z. B. in der unbehandelten Parzelle 130, in der behandelten 12 lebende Räupchen im Mittel gefunden, so nimmt man die Zahl der abgetöteten Tiere mit 118 an. Den Prozentsatz der toten Larven berechnet Winkelmann folgendermaßen:

$$\frac{\text{Zahl der abgetöteten Larven} \cdot 100}{\text{Zahl der Larven im unbeh. Vergl.-Vers.}} = \%.$$

Bei oben erwähntem Beispiel: $\frac{118 \cdot 100}{130} = 90{,}8\%$ toter Larven.

Eine Methode zur Prüfung von Kontaktmitteln gegen Heu- und Sauerwurm im Laboratorium ist von Maercks[3]) ausgearbeitet worden. Freilandversuche lassen nicht immer ein richtiges Urteil über die Wirkung eines Mittels zu, da der Wicklerbefall innerhalb eines Wingerts an den einzelnen Gescheinen erheblich schwanken kann. Maercks gibt eine Auszählung an, in der die Zahl der Räupchen an 100 Gescheinen von 10—100 schwankte. Um diese Fehlerquelle möglichst auszuschalten, wird die Prüfung von Kontaktmitteln an Eiern und Larven im Labor vorgeschlagen. Eine gut gelungene Zuchtmethode der Tiere wird von Maercks beschrieben.

Die Eier des Traubenwicklers eignen sich zu Kontaktmittelprüfungen infolge ihrer Durchsichtigkeit ausgezeichnet. Ist der Embryo zur schlüpffertigen Larve entwickelt, so werden die an der Unterlage haftenden Eier bei Spritzmitteln getaucht und dabei bewegt, um Luftbläschen zu entfernen. Bestäubt werden die Eier in der Lang-Welteschen Glocke. Die Giftwirkung wird bei Pyrethrum- und Derrismitteln erst nach dem Verlassen der Eihüllen sichtbar. Bei nikotinhaltigen Präparaten sterben die Larven bereits in der Eihülle ab. Für die Feststellung der Wirkungsdauer sollen sich Eier mit den ersten Entwicklungsstadien des Embryos (Eistadien I—IV) eignen, den Wirkungsgrad erprobt man kurz vor dem Schlüpfen der Larven (Eistadium V).

---

[1]) Trappmann, W., und Tomaszewski, W., Allgemeine Richtlinien für die Prüfung von Insektiziden. Mitt. a. d. Biol. Reichsanst. **55**, 1937, 81—142.

[2]) Winkelmann, A., Richtlinien für die amtliche Prüfung von Mitteln zur Bekämpfung von Krankheiten und Schädlingen im Weinbau. Mitt. a. d. Biol. Reichsanst. **55**, 1937, 31—37.

[3]) Maercks, H., Methode zur Prüfung von Kontaktmitteln gegen Traubenwickler im Laboratorium. Mitt. a. d. Biol. Reichsanst. **55**, 1937, 143—150.

3. Prüfung von Mitteln gegen Vorratsschädlinge

Eine besondere Stellung nehmen alljährlich die Prüfungen von Mitteln gegen Vorratsschädlinge ein, die für den Pflanzenschutz insofern von Bedeutung sind, als sie auch Vorräte an Saat- und Pflanzgut befallen. In erster Linie kommen hier Mittel gegen Kornkäfer und andere Saatgutschädlinge in Betracht. Die Methode der Prüfung richtet sich ganz nach der Anwendungsform der Mittel. Die Prüfung erfolgt im Labor als Vorprüfung und in einem Speicher eines landwirtschaftlichen Betriebes als Hauptprüfung. Im Laborversuch sollen nach Kunike[1]) Käfer im Alter von 14 Tagen bis 4 Wochen, die man einer genau kontrollierten Zucht entnimmt, Verwendung finden.

Bei Spritzmittelprüfungen werden 500—1000 Käfer mit einer bestimmten Menge Flüssigkeit auf einer geeigneten Unterlage bespritzt (50 cm^3 je m^2 bei unverdünnten Mitteln; 200 cm^3 je m^2 bei verdünnten Mitteln). Darauf läßt man die Käfer auf der Unterlage trocknen und setzt sie dann in Glasgefäße mit Weizen. Die Kontrollen werden täglich durch Aussieben von toten und lebenden Käfern vorgenommen.

Streumittel werden in den angegebenen Mengen dem von Käfern und Brut befallenen Getreide beigemischt. Die Beobachtung soll sich hier auf mindestens zwei Monate erstrecken.

Zur Prüfung von Begasungsmitteln verwendet man gewöhnlich einen Begasungssilo, in welchen eingebeutelte Kornkäfer und Brut in verschiedenen Höhen eingehängt sind, und läßt die Mittel 24 Stunden einwirken.

Mittelprüfungsverfahren gegen Ameisen. Die Methoden zur Prüfung von Ameisenbekämpfungsmitteln sind von Gößwald[2]) ausgearbeitet worden. Es wird ein doppelter „Massenversuch zur orientierenden Prüfung des Giftwertes" sowie ein „Einzelversuch zur endgültigen Prüfung des Giftwertes" in Formikarien durchgeführt. Der Massenversuch mit etwa 50 Tieren dient zur orientierenden Auswahl von verschiedenen Giften. Das Mittel wird den Ameisen in ausreichender Menge auf Deckgläschen gegeben, so daß die Tiere ihren Kropf ausreichend füllen können. Als Vergleichsversuch dient Gößwald ein Formikar mit Honig und ein Kontrollhungerversuch. Alle 24 Stunden wird bis zum 5. oder 6. Tag durchgesehen, wieviele Ameisen tot sind. Die Auswertung kann bei Ameisen nicht bis zum Tod des letzten Tieres vorgenommen werden, da man oft im Giftversuch monatelang darauf warten müßte. Gifte, die in diesem Versuch versagen, scheiden schon für eine weitere Bewertung aus. Von einer guten Giftwirkung wird eine 100%ige Abtötung bis zum 5. Tag verlangt.

Zu Einzelversuchen verwendet Gößwald Filtrierpapierformikarien mit 30 einzeln gehaltenen Tieren. In diesen Versuchen kann die Giftaufnahme und die Wirkung am Einzeltier überwacht werden. Nur ist es nach Gößwald auch bedenklich, Ameisen als soziale Insekten in unnatürlichen Verhältnissen einzeln

[1]) Kunike, G., Richtlinien für die Prüfung von Kornkäferbekämpfungsmitteln. Mitt. a. d. Biol. Reichsanst. **55**, 1937, 185—189.

[2]) Gößwald, K., Methoden zur Untersuchung von Ameisenbekämpfungsmitteln. A. Fraßgifte, B. Staubförmige Berührungsgifte. Mitt. a. d. Biol. Reichsanst. f. Land- u. Forstw. **55**, 1937, 209—270.

zu halten. So leben die Arbeiterinnen von *Lasius niger L.* im Einzelversuch länger als im Massenversuch. Infolge dieser größeren Widerstandsfähigkeit kann daher aus Einzelversuchen kein sicheres Urteil über den absoluten Giftwert abgegeben werden. Man wird also im Einzelversuch selten eine 100%ige Abtötung wie etwa im Massenversuch erreichen. Hiernach lassen sich auch Empfindlichkeitsunterschiede bestimmter Arten erkennen.

Ebenso wichtig ist die Prüfung der Köderwirkung. Geruch und Geschmack der Gifte müssen den Ameisen zur Anlockung und Aufnahme angenehm sein. Die Erprobung auf diese Eigenschaften der Mittel geschieht im Freiland bei verschiedener Wetterlage durch Auslegen von begifteten Deckgläschen auf die bekannten Ameisenstraßen. Dabei werden die Ameisen, welche Gift aufnehmen und die, welche ohne Giftaufnahme vorüberwandern, registriert. Der Prozentsatz beider Reihen wird verglichen.

Sehr bedeutungsvoll ist die Prüfung der Giftübertragung durch Weiterverfütterung. Der Fütterungsinstinkt ermöglicht erst die Vergiftung weiterer Ameisen und somit den Erfolg einer Bekämpfung. Der Giftwert des Mittels muß dabei sehr hoch sein, ein vorzeitiges Absterben vor der Weiterverfütterung an die Artgenossen wurde dabei nicht beobachtet. Diese Versuche wurden in Gipsformikarien durchgeführt in der Weise, daß zu einer giftgesättigten Ameise nach einer Minute unvergiftete Tiere zugesetzt werden. Die Auswertung wird auch hier nach 6 Tagen abgeschlossen.

Weitere Prüfungen werden angestellt über die Auswahl zwischen Gift und natürlichen Nahrungsquellen, sowie über den Bekämpfungswert ausgesuchter Gifte an Nestern im Freiland. Gößwald prüft außerdem den Temperatureinfluß auf die Giftwirkung zur Feststellung des besten Bekämpfungswetters, die Haltbarkeit des Giftes unter Außenbedingungen, die Einwirkung des Giftes auf die Pflanzen und die Giftempfindlichkeit einzelner Arten. Auch die staubförmigen Bekämpfungsmittel werden nach den gleichen Gesichtspunkten geprüft. Hoher Giftwert und sehr gute Ködereigenschaften stellen nach Gößwald die Hauptforderungen an ein Ameisengift dar.

Anhang:

Richtlinien für die Prüfung von Nematodenmitteln.

Goffart[1]) hat Prüfungsverfahren von Nematodenmitteln veröffentlicht. Bei Mitteln gegen Bodennematoden (*Heterodera schachtii* und seine Rassen) führt man eine reizphysiologische Prüfung in Wägegläschen und Agarkulturen, eine Prüfung des Mittels im Tonblumentopf und einen Freilandversuch durch.

Das reizphysiologische Verfahren beruht auf der chemotaktischen Reizbarkeit der Älchen gegen wasserlösliche Stoffwechselprodukte ihrer Wirtspflanzen. Diese Reizbarkeit besitzen auch junge in Cysten eingeschlossene Larven. Rensch[2]) und Rademacher[3]) haben aus dieser

---

[1]) Goffart, H., Richtlinien für die Prüfung von Nematodenmitteln. Mitt. a. d. Biol. Reichsanst. f. Land- u. Forstw. **55**, 1937, 155—164.

[2]) Rensch, B., Zwei quantitative reizphysiologische Untersuchungsmethoden. Zeitschr. f. wiss. Zoologie. **123**, 1925, 488—497.

[3]) Rademacher, B., Reizphysiologische Beobachtungen am Rübennematoden *Heterodera schachtii Schm.* Archiv für Pflanzenbau **3**, 1930, 750—787.

Eigenschaft folgendes Verfahren entwickelt: Reife Cysten werden aus verseuchter Erde ausgeschwemmt, und je 200 in 5 Wägegläschen, die mit etwa 3 ccm Aqua dest. gefüllt sind, übertragen und in einen Thermostaten (25°) gestellt. Die Larven schlüpfen durch die Reizwirkung des neuen Mediums in das Wasser und werden alle zwei Tage auf Objektträgern tropfenweise ausgezählt. Nach jeder Auswertung gibt man den Cysten frisches Wasser in die Gläschen und nach wenigstens 4 Tagen erfolgt der Zusatz des zu prüfenden Mittels. In dieser Zeit ist der frische Reiz des Mediums etwas abgeklungen und man kennt die Anzahl der Larven in den Wägegläschen. Das Mittel wird in wässeriger Lösung 1—0,1%ig auf die einzelnen Gläschen verteilt. Unlösliche Mittel werden als Suspensionen gegeben. Jeder Versuch wird doppelt angesetzt. Die Auswertung erfolgt nach 2 Tagen. Die Reizwirkung des Mittels zeigt sich in der Anzahl der geschlüpften Larven und drückt sich im Ergebnis in einer positiven (aktivierenden) oder in einer negativen (lähmenden) Wirkung aus. Dabei können schwache und starke Konzentrationen des gleichen Mittels einmal positive und einmal negative Wirkungen zeigen.

Ein anderes Verfahren wird nach Rensch durchgeführt. In eine mit Rübennematodenlarven infizierte Agarschicht wird ein mit dem Reizstoff getränktes Wattebäuschchen und an einer anderen Stelle ein wassergetränktes Wattebäuschchen gesteckt. Der Reizstoff dringt nun in einem Konzentrationsgefälle in den Agar ein. In einem Thermostaten von 25° beginnen nun die Larven sich bei positiv wirkenden Stoffen zur Reizquelle zu bewegen.

Der Gefäßversuch wird im Blumentopf vorgenommen, der stark verseuchte Erde mit dem zu prüfenden Mittel vermischt enthält und in den die Wirtspflanze eingesät ist. Eine gewisse Zeit nach dem Auflaufen der Pflanze werden die Wurzeln oder immer gleiche Teile von ihnen auf eingewanderte Larven untersucht. Bei der Auszählung der Larven dürfen *Heterodera schachtii* nicht mit anderen eingewanderten Nematodenformen verwechselt werden. Goffart empfiehlt zur Vermeidung von Verwechslungen Färbungen mit Jodjodkalium und Differenzierung in Alkohol. Die Älchen erscheinen danach schwarz gefärbt.

Der Freilandversuch ist für die endgültige Bewertung des Mittels von entscheidender Bedeutung. Die Versuchsfläche muß einheitlich stark verseucht sein, was durch Untersuchung von Bodenproben auf den Cystengehalt und den Füllungsgrad der Cysten ermittelt werden kann. An flüssigen Mitteln werden auf mittleren Sandböden mindestens 5 l je qm und auf leichten Böden 8—10 l benötigt. Streumittel werden eingeharkt. Die reizphysiologische Wirkung der Mittel ist nach den vorher genannten Verfahren untersucht worden, daher baut man bei negativ wirkenden Stoffen die Wirtspflanze, die am stärksten befallen wird, bei positiv wirkenden Stoffen eine Nichtwirtspflanze an. Von Zeit zu Zeit ist das Wachstum und vor der Reife der Cystenbesatz behandelter und unbehandelter Pflanzen zu bewerten. Die Veränderung des Seuchengrades der Böden kann durch die Einwanderungsfähigkeit der Larven erkannt werden. In Erdproben der vorbehandelten Flächen wird Rübsen eingesät, an dem dann Cysten und eventuell Veränderungen im Larvenzustand festgestellt werden können. Als Erfolg im Freiland ist eine 80%ige Abtötung und einwandfreie Ertragssteigerung anzusehen. Eine restlose Abtötung wird im Freiland kaum erreicht.

Die Prüfung von Mitteln gegen Stockälchen *(Anguileulina dipsaci)* kann in annähernd gleicher Weise im Freiland erfolgen.

Mittel gegen Wurzelgallenälchen werden im Gewächshaus oder in Kästen mit verseuchter Erde erprobt. Dem gelockerten Boden wird das Mittel 5 l je qm zugesetzt, ist das Mittel flüchtig (Schwefelkohlenstoff), so muß die Erde mit Ölpapier oder Pappe einige Tage abgedeckt werden. Nach der Behandlung sät man Salat aus, der nach 4 Wochen untersucht wird. Das Ergebnis wird mit einer unbehandelten Fläche verglichen.

Es sei noch auf ein Prüfungsverfahren gegen blattbewohnende Nematoden hingewiesen. Ein stark befallenes Blattstück wird 3—5 Minuten in das Mittel eingetaucht, man läßt es sodann abtropfen und legt es in Leitungswasser. Nach einer Viertelstunde kann kontrolliert werden, ob Älchen das Blatt verlassen haben, und ob sie durch die Tauchbehandlung gelitten haben.

Gasförmige Mittel läßt man unter einer Glocke mehrere Stunden einwirken und macht die Kontrollen wie bei vorstehenden Mitteln.

Richtlinien für die Prüfung von Mäusebekämpfungsmitteln.

Nach den von Trappmann und Tomaszewski[1]) aufgestellten Methoden können Feld- und Wühlmausmittel erprobt werden. In erster Linie kommen für Prüfungen Giftköder in Betracht, deren Giftwert und Ködereigenschaft zunächst im Labor an Einzeltieren festzustellen sind. Dabei ist wichtig, welche Giftmenge und welche Zeit bis zur Abtötung erforderlich ist. Die Ködereigenschaft stellt man fest, indem Gift neben natürlicher Nahrung gegeben wird, und beobachtet, ob beides gleich gern angenommen wird. Die Tiere sind dabei in Einzelgläsern zu halten und die eintretenden Vergiftungssymptome sind zu beobachten. Eine Versuchsreihe besteht aus:

1. Gefäß mit Wasser und Giftfutter,
2. „ „ „ „ „ und unvergiftetem Futter,
3. „ „ „ „ unvergiftetem Futter.

Das Giftfutter ist in verschiedenen Mengenverhältnissen zu geben. Sind Wirkungsgrad und Ködereigenschaft der Mittel bekannt, so erfolgt die Prüfung in Feldversuchen. Öffnungen der Baue oder Gänge werden hier mit Gift belegt und nach 24 Stunden oberflächlich durch Zutreten verschlossen. An den folgenden 5 Tagen beobachtet man, wieviel Öffnungen wieder aufgescharrt sind. Auf den Versuchsparzellen sollen möglichst alle Baue befahren sein. Frische Baue sind von alten verlassenen leicht zu unterscheiden.

Von Giftködern wird außerdem verlangt, daß sie witterungsbeständig sind. Vergiftetes Getreide darf keine Keimfähigkeit mehr besitzen.

Vielfach werden Räucherpatronen und dazu gehörige Apparate zu prüfen sein. Bei den Patronen kommt es auf eine gleichmäßige Brennfähigkeit und eine ausreichende Brenndauer an. Die beim Abbrennen sich entwickelnden Gase werden in frische Baue geleitet und das Ergebnis durch Nachgraben und an der Zahl der herausflüchtenden Tiere bewertet. Schwere der Gase und Abtötungszeiten können an Einzeltieren in größeren Standzylindern ermittelt werden.

Räucherapparate sind auf ihre Brauchbarkeit und ihre Vorzüge und Nachteile gegenüber den bisher bekannten zu prüfen.

c) Physikalische und chemische Prüfverfahren

Von Oberregierungsrat Dr. G. Hilgendorff und Dr. W. Fischer

Die physikalischen Eigenschaften der Pflanzenschutzmittel

1. Eigenschaften der Stäubemittel

Von Stäubemitteln ist in erster Linie gute Schwebefähigkeit, Verstäubbarkeit, Haftfähigkeit, Haftbeständigkeit und Unentmischbarkeit zu fordern.

Schwebefähigkeit ist die Eigenschaft der Teilchen, geringe und für alle Teilchen möglichst gleich große Sinkgeschwindigkeit in Luft zu besitzen. Verstäubbarkeit ist die Fähigkeit, ohne besondere Apparaturen leicht einen feinen gleichmäßigen Staub zu liefern. Verstäubbarkeit und Schwebefähigkeit sind außer von Größe und Form der Körner, der Korngrößenverteilung und dem spezifischen Gewicht noch von der „inneren Haftfähigkeit" abhängig. Borchers und May[2]) fassen darunter alle der „Teilchentrennung" (Voelkel) entgegen-

[1]) Trappmann, W., und Tomaszewski, W., Richtlinien für die Prüfung von Mäusebekämpfungsmitteln. Mitt. a. d. Biol. Reichsanst. f. Land- u. Forstw. **55**, 1937, 151—154.

[2]) Borchers, F., und May, E., Mitt. aus der B. R. A. **50**, 1935, 5—56.

stehenden Eigenschaften zusammen. Der Begriff ist physikalisch nicht fest umrissen; somit ist die innere Haftfähigkeit als Größe für sich auch nicht bestimmbar. Klumpen und Backen des ruhenden Pulvers steht mit schlechter Teilchentrennung beim Verstäuben nicht in Zusammenhang. Es gibt gut verstäubbare Mittel, die zum Klumpen neigen und umgekehrt. Stäubemittel, die den wichtigen Forderungen nach Feinkörnigkeit und gleichmäßiger Korngröße in bester Weise entsprechen, können durch schlechte Teilchentrennung in ihrem Werte gemindert werden.

Auf eine direkte Bestimmung der Schwebefähigkeit in dem für ein Stäubemittel natürlichen Medium Luft hat man verhältnismäßig selten zurückgegriffen. Gerade solche Bestimmungen wären aber von größtem Wert, weil nur bei ihnen die störenden Einflüsse flüssiger Hilfsmedien ausgeschaltet sind und gewisse, für sich selbst nicht bestimmbare Faktoren, wie z. B. innere Haftfähigkeit mit erfaßt werden. Nach Voelkel ist das *Konimeter* von Zeiß zur direkten Untersuchung der Eigenschaften einer Staubwolke brauchbar. Die Wolkendichte, Korngröße und vielleicht auch Teilchentrennung können damit beurteilt werden.

Zur Messung der Fallgeschwindigkeit eines monodispersen Staubes hat Faber[1]) eine Vorrichtung gebaut. Besonders schwer war hierbei die Forderung nach völlig ruhender Luft im Fallraum der Teilchen zu erfüllen. Faber hat weiter einen Apparat konstruiert, der die Schwebefähigkeit von Stäubemitteln in bewegter Luft bei bestimmten, beliebig herzustellenden Temperaturen und Feuchtigkeiten zu messen gestattet. Eine Bestimmung der Schwebefähigkeit der verschieden großen Teilchen eines Staubes ist durch *Windsichtung* möglich, die aber leider zu umständlich und zeitraubend ist. Dies ist um so bedauerlicher, als der Staub bei dieser Methode unter natürlichen Bedingungen untersucht wird.

Zur Charakterisierung der Schwebefähigkeit und Verstäubbarkeit dient die Bestimmung der Sedimentiergeschwindigkeit und damit der Korngröße und Korngrößenverteilung, weiter die Bestimmung des Schüttegewichts und des spezifischen Gewichts. Borchers und May legen den größten Wert auf die Bestimmung des Zwischenraumvolumens und der Monodispersität (gleichmäßigen Korngröße). Von einem Stäubemittel (Forststäubemittel) fordern sie ausgesprochen Monodispersität bei großem Zwischenraumvolumen. Ein durch zu große Feinheit hervorgerufener zu hoher Grad von Verstäubbarkeit bringt wiederum Nachteile mit sich.

Die Korngröße von Pflanzenschutzmitteln kann nicht nach allen Methoden der wissenschaftlichen Korngrößenanalyse festgestellt werden, weil in den Mitteln der Praxis bestimmte, für manche Methoden bereits zu hohe Korngrößen vorliegen. Auf der anderen Seite ist die *Siebanalyse* oft wegen zu großer Feinheit des Korns in Pflanzenschutzmitteln unbrauchbar und nur zur Feststellung verhältnismäßig grobkörniger Bestandteile geeignet. Zur Beurteilung der Korngrößenverteilung dienen vor allem Sedimentiermethoden.

Meistens beobachtet man die Sedimentationsgeschwindigkeit in ruhenden Flüssigkeiten wie Wasser oder Äther.[2]) Bewegte Flüssigkeiten werden bei

[1]) Faber, O. M., Physikalische Staubbestimmungen. Messen und Prüfen 2, 1930, Verlag Knapp, Halle/S.

[2]) Alexander, J., Colloid Chemistry, New York 1926; v. Hahn, F. V., Dispersoidanalyse, Leipzig 1928; Geßner, H., Die Schlämmanalyse, Leipzig 1931.

der eigentlichen Schlämmanalyse benutzt, die jedoch für die feinkörnigen Pflanzenschutzmittel ohne Bedeutung ist.

Ein zur Prüfung von Schwefel, aber auch gelegentlich für andere Stäubemittel benutztes Gerät liegt im *Sulfurimeter* von Chancel vor, mit dem das Sedimentvolumen gemessen wird. Die genaue Ausführung der Bestimmung ist im Kapitel Schwefel, S. 597, beschrieben. Mit dem Sulfurimeter ist jedoch nur eine Beurteilung des Pulvers im Groben möglich, wie Hengl und Reckendorfer[1]) gezeigt haben. Zur Charakterisierung eines ausgesprochen polydispersen Systems ist das Verfahren ungeeignet.

Im *Zweischenkelflockungsmesser*, den Trappmann[2]) zur Untersuchung von Spritzmitteln benutzte (siehe auch den Sedimentationsmesser nach H. Grohn, Die chemische Fabrik Nr. 36, 1932, 325), könnte auch bei Stäubemitteln, die man in einer Flüssigkeit verteilt, die zu völliger Sedimentation nötige Gesamtzeit bestimmt werden. Dieser Wert kann aber unter Umständen bei monodispersen und polydispersen Staubmitteln gleich groß sein. Da sich in erster Linie monodisperse Staubmittel für Pflanzenschutzzwecke eignen, verschafft man sich zweckmäßig einen genaueren Einblick in die Art der Feinkörnigkeit der Mittel. Hierfür kann der Wiegner-Geßnersche *Sedimentierapparat*[3]) dienen, der von anderen Industriezweigen bereits vielfach benutzt wird, aber für die Untersuchung von Pflanzenschutzmitteln noch nicht zur allgemeinen Einführung gelangte. Er arbeitet nach dem Prinzip eines Zweischenkelflockungsmessers mit dem Unterschied, daß das Absinken des Wasserstandes kontinuierlich verfolgt und zwar automatisch photographisch in Form einer Kurve auf einem rotierenden, lichtempfindlichen Papier registriert wird. Die Kurve gibt direkt an, wie groß jeweils die Menge der noch schwebenden, bzw. der schon sedimentierten Teilchen ist. Die Kurven lassen sich mathematisch nach Odén[4]) auswerten. Man erfährt dadurch die prozentualen Mengen für beliebig viele Fraktionen verschieden großer Teilchen in dem Gemisch. Nach Borchers und May benutzt man als Dispersionsmittel zweckmäßig Alkohol, der erstens störende Bildung von Elektrolyten vermeidet, zweitens wasserabstoßende Stoffe aus vielen Stäubemitteln herauslöst und drittens die bei feinen Stäubemitteln sehr großen Sinkzeiten gegenüber Wasser verringert. Die Messungen werden um so genauer, je mehr die Teilchen sich der Kugelform nähern, weil nur für diese das der Berechnung zugrunde liegende Stokessche Gesetz gilt. Der Apparat hat den Vorteil, nach Ansetzen des Versuchs völlig automatisch zu arbeiten.

Die sog. *Pipettenmethode* von Andreasen[5]) ist ein neuerdings in Aufnahme gekommenes Sedimentationsmeßverfahren, das sich bei der Untersuchung von Kohlenstaub, Getreidemehl, Zementen, keramischen Rohmaterialien u. a. be-

---

[1]) Hengl, F., u. Reckendorfer, P., Fortschr. Landw. **2**, 1927, 686.

[2]) Trappmann, W., Nachr.-Bl. f. d. Deutsch. Pflanzenschutzdienst **5**, 1925, 66.

[3]) Wiegner, G., Landwirtsch. Vers. Stat. **91**, 1918, 41; Geßner, H., Kolloid. Ztschr. **38**, 1926, 115; Borchers und May.

[4]) Odén, S., Int. Mitt. f. Bodenkunde **5**, 1915, 257; vgl. Geßner, H., a. a. O.

[5]) Andreasen, A. H. M., und Berg, S., Beispiele der Verwendung der Pipettenmethode bei der Feinheitsanalyse unter besonderer Berücksichtigung der Feinheitsuntersuchungen von Mineralfarben. Angew. Chem. **48**, 1935, 283—285.

währt hat, aber auch für die Sedimentationsanalyse von Pflanzenschutzmitteln durchaus geeignet erscheint. Man pipettiert bei diesem Verfahren zu bestimmten Zeitpunkten aus gewissen Tiefen der ursprünglich homogenen Aufschlämmung eine Probe und bestimmt die in ihr enthaltene Stoffmenge. Bei Substanzen vom spez. Gew. der Gesteine gestattet der Apparat unter Benutzung von Wasser als Sedimentationsflüssigkeit Messungen innerhalb des Korngrößenbereichs von etwa 30 bis 0,3 μ, unter Benutzung von Glykol von 100 bis 1 μ, mit Glyzerin herauf bis zu etwa 300 μ, d. h. herauf bis zu den halbfeinen Sieben. Für eine Analyse werden 5 bis 15 g benötigt.

Kaul[1]) empfiehlt als Dispersionsmittel für feinere Kornbereiche Isobutylalkohol (Sdp. 106°), für gröbere „Palatinol A" (Phthalsäurediäthylester, Sdp. 280°). Die Entfernung des letzten aus den abpipettierten Proben erfolgt nicht durch Abdestillieren, sondern durch Filtration.

Da zur Auswertung der Pipettemethode ebenfalls das Stokessche Gesetz benutzt wird, muß die Forderung dieses Gesetzes nach einigermaßen kugel- oder würfelförmigen Teilchen erfüllt sein. Beim Vorliegen ausgesprochen stäbchen- oder tafelförmiger Teilchen sind Korrektionskonstanten notwendig.

Der *Revolversedimentierapparat* von Hengl und Reckendorfer ist unter den Spritzmitteln beschrieben.

Die verschiedenen Verfahren der Korngrößenbestimmung, wie Sedimentation, Schlämmung, Windsichtung, Siebung und mikroskopische Ausmessung beschreibt auch Gonell.[2])

Das Schüttgewicht ist das Gewicht eines Kubikzentimeter Staub bei loser Schüttung. Es ist sehr verschieden vom wahren spezifischen Gewicht und könnte auch als scheinbares spezifisches Gewicht bezeichnet werden. Außer vom wahren spezifischen Gewicht ist das Schüttgewicht von anderen Größen, z. B. der Kornfeinheit, abhängig.

Man hat zwischen loser und fester Schüttung zu unterscheiden. Es ist klar, daß die Erzeugung einer bestimmten Festigkeit der Schüttung eines Pulvers sehr schwer erzielbar, aber die unerläßliche Vorbedingung reproduzierbarer Werte ist. Das Schüttevolumen bei loser Schüttung ist beträchtlich größer als das Volumen eines durch Klopfen oder andere Maßnahmen möglichst fest zusammengedrückten Staubes, dieses aber wiederum größer als das Volumen des im Vakuum geschütteten Staubes. Kleiner als alle diese Volumina ist endlich die wahre Raumerfüllung der festen Teilchen, die nur durch Flüssigkeitsverdrängung annähernd zu bestimmen ist.

Zur Feststellung des Schüttgewichtes (bei loser Schüttung) können sehr einfache Methoden dienen, z. B. die von Hilgendorff[3]) angegebene. Ein zylindrisches Glasgefäß mit geschliffenem Rand von 4—6 cm Höhe und 3 cm Durchmesser, dessen Volumen mit Wasser genau auszumessen ist, wird mit der zu

---

[1]) Kaul, E., Angew. Chem. **48**, 1935, 397—398.

[2]) Gonell, H. W., Arch. f. Techn. Messen: Staubtechn. Messungen, 1935, V, 980—1; Korngröße und Kornzusammensetzung v. Stauben, Allgem., Bestimmungsverf., Darstellung und Auswertung, 1935, V, 982—1, 2, 3 (reichhalt. Literaturangaben).

[3]) Hilgendorff, G., Nachr.-Bl. f. d. Deutschen Pflanzenschutzdienst **7**, 1927, 5.

untersuchenden Substanz in der Weise gefüllt, daß diese zunächst ein kleines Sieb von etwa 0,75 mm Maschenweite (Teesieb), darauf einen Trichter von 6 cm Trichterhöhe und 8 cm Rohrlänge durchläuft und in feinem Strahl ohne Erschütterung das Gefäß in etwa 5 Min. anfüllt. Das überstehende Pulver wird abgestrichen und das Gewicht des Inhaltes festgestellt. Borchers und May geben die Vorschrift an, nach der die Rijkslandbouwproefstation in Wageningen Staubmittel prüft. An dieser Vorschrift ist zu bemängeln, daß keine Siebung stattfindet und nur das Volumen und nicht die Abmessung des Zylinders bestimmt sind. Über weitere Geräte zur Bestimmung des Schütt- und Rüttelgewichtes vgl. Gonell.[1])

Die für lose Schüttung notwendige Auflockerung wird bei dem Hilgendorffschen Verfahren durch Siebung bewirkt. Grundsätzlich anders arbeitet ein von der Am. Ass. of Agric. Chemists amtlich verwandter Apparat, bei dem eine bestimmte Gewichtsmenge Staub eingefüllt und durch Luftpumpenstöße aufgewirbelt wird, wonach das Volumen abzulesen ist. Auch dieses Verfahren birgt Fehlerquellen in sich, die hauptsächlich in unvermeidlichen Erschütterungen liegen dürften. Nach Faber sind die wichtigsten allgemeinen Fehlerquellen aller Schüttgewichtsbestimmungen 1. praktisch unvermeidliche Erschütterungen, 2. individuelle Arbeitsweise der Versuchsansteller, 3. die Möglichkeit der Hohlraumbildung bei feinen Stäubemitteln.

Das Schüttgewicht bei fester Schüttung dürfte eine überhaupt nicht feststellbare Größe sein. Faber wählte deshalb einen Schüttgewichtswert, der zwischen beiden liegt und nur ein reproduzierbarer Verdichtungszustand ohne besondere Grundlage ist, aber von allen Verfahren die am wenigsten schwankenden Werte liefert. Er zentrifugiert zu diesem Zweck stets die gleiche Gewichtsmenge des trockenen Staubes in Gläsern bestimmter Größe bei bestimmter Tourenzahl und bestimmtem Durchmesser des Schleuderkreises. Borchers und May fanden beträchtliche Unterschiede in den nach der Zentrifugiermethode bestimmten Werten, je nachdem ob lufttrockener, exsikkatortrockener oder getrockneter und durch ein Sieb in die Röhrchen gefüllter Staub benutzt wird. Sie schlagen vor, die letzte Arbeitsweise oder gegebenenfalls alle drei nebeneinander zu benutzen. Es ist übrigens erst noch zu erweisen, ob die Zentrifugiermethode in verschiedenen Zentrifugen vergleichbare Werte liefert.

Weniger wichtig als das Schüttgewicht ist das spezifische Gewicht des Staubes. Dieses kann in Flüssigkeiten (Wasser, Methanol, Alkohol) bestimmt werden. Für den Fall, daß der Staub Neigung hat, auf der Flüssigkeit zu schwimmen, benutzt man ein von Faber angegebenes Pyknometer. Am sichersten ist nach Faber das Einschmelzen in Wachs. Bei Verwendung reinsten Bienenwachses und mindestens einhalbstündigem Einschmelzen des Pulvers bei 100° wurden von Borchers und May nur wenig schwankende Werte erhalten. Das Volumen des erstarrten Wachskörpers ist in einer von Faber angegebenen Apparatur zu bestimmen.

Nach Borchers und May ist das Schüttgewicht allein zur Charakterisierung der Verstäubbarkeit nicht ausreichend. Besser soll hierfür das Zwischenraum-

[1]) Gonell, H. W., Chem. Fabrik, 1933, 77—81.

volumen geeignet sein, das sich aus dem Schüttgewicht und dem spezifischen Gewicht wie folgt errechnet:

$$\% \text{ Zwischenraumvolumen} = 100 \left(1 - \frac{\text{Schüttgewicht}}{\text{spez. Gewicht}}\right).$$

Der Begriff der Haftfähigkeit eines Stäubemittels besteht aus drei Komponenten: Erschütterungsbeständigkeit, Windbeständigkeit und Regenbeständigkeit. Die ersten beiden können zusammen als Trockenhaftfähigkeit von der Regenbeständigkeit unterschieden werden.

Faktoren, welche die Haftfähigkeit beeinflussen, sind die Art der Einstäubung, die Beschaffenheit der bestäubten Flächen, Luftfeuchtigkeit und elektrische Erscheinungen. Verstäubte Präparate können zunächst sehr geringe Haftfähigkeit besitzen, wenn die Teilchen von der Kugelform bedeutend abweichen. Sie setzen sich dann mit der Schmalseite fest und erhalten erst durch Umfallen nach Erschütterungen größere Haftfähigkeit. Eine gewisse Hygroskopizität der Stäubemittel ist nach Borchers und May für gute Haftfähigkeit dann wichtig, wenn zur Zeit des Stäubens geringe Luftfeuchtigkeit herrscht. Über die elektrischen Vorgänge, welche die Haftfähigkeit beeinflussen, sind leider noch keine endgültigen Ergebnisse erzielt worden. Moore[1]) betont in seiner grundlegenden Arbeit, daß der Sinn der durch Reibung beim Verstäuben erzeugten elektrostatischen Ladung verschieden sein kann, was Borchers und May bestätigen. Diese elektrostatischen Ladungen können das augenblickliche Haften der Staubteilchen auf Blättern begünstigen, haben aber keine Bedeutung für die Dauerhaftigkeit (Regenbeständigkeit). Die in wässerigen Lösungen auftretenden Ladungen der Kolloidteilchen spielen nach Moore eine größere Rolle. Da sich sowohl nasse Blattoberflächen als auch die Teilchen vieler Pflanzenschutzmittel, insbesondere die der gewöhnlich benutzten Arsenate negativ aufladen, ergibt sich eine abstoßende Wirkung der feuchten Blattoberflächen. Arsenate mit positiver Aufladung haben tasächlich größere Regenbeständigkeit als die gewöhnlich negativ aufgeladenen.

Zur Prüfung der Erschütterungsbeständigkeit bei Stäubemitteln hat Görnitz[2]), einen Apparat konstruiert, der in seiner jetzigen, durch Voelkel[3]) verbesserten Form aus einer 1,5 mm starken polierten Nirostatafel besteht, die auf einem Holzgestell unter einem Winkel von etwa 68° befestigt ist. Eine automatische Klopfvorrichtung gestattet, der Rückseite der Tafel stets gleich starke Schläge mit einem eichenen Klöppel mit eingelassenem Bleigewicht zu erteilen. Die Tafel ist in zwei Hälften von je 500 qcm Fläche geteilt. Auf die eine Seite wird in bestimmter Art das zu untersuchende Pulver längs des oberen Randes aufgestäubt, auf die andere Seite ein genormtes Talkum als Vergleichsmittel. Nach zehnmaliger Erschütterung durch den Klopfer wägt man die nicht haftengebliebene Menge beider Pulver in Glasschiffchen, die sich unter beiden Plattenhälften befinden.

Da nicht alle Versuchsansteller im Besitz des gleichen Testtalkums sind, schlägt Voelkel vor, die erhaltenen Werte auf ein Normaltalkum umzurechnen,

[1]) Moore, W., J. Econ. Ent. **18**, 1925, 282.
[2]) Görnitz, K., Anz. Schädlingsk. **3**, 1927, 101.
[3]) Voelkel, H., Arb. a. d. B. R. A. **17**, 1929, 253.

um sie vergleichbar zu machen. Als Normaltalkum betrachtet er ein Talkum, von dem 50% hängenbleiben (Haftzahl = 100), empfiehlt aber zur Versuchsanstellung ein solches mit besserer Haftfähigkeit.

Von Mitteln, die vom Flugzeug fein verstäubt werden, sollen nach Voelkel mindestens 25% haften bleiben. Borchers und May[1]) fanden die Haftfähigkeit auch bei der Bestimmung mit der Nirostatafel von der Luftfeuchtigkeit abhängig, sofern die Tafel nicht geerdet war. Da die Stäubemittel auf verschiedenen Blattoberflächen zweifellos nicht die gleiche Haftfähigkeit zeigen wie auf einer Nirostaplatte[2]), so müßten streng genommen die Mittel für die einzelnen Zwecke auf verschiedenen besonderen Oberflächen geprüft werden. Für Forstbestäubungsmittel scheint allerdings die Voelkel-Görnitzsche Apparatur die Verhältnisse am lebenden Objekt gut wiederzugeben (Voelkel). Auf Blättern von Kohl, Bohnen und Ficus fand Parfentjev[3]) übrigens die gleiche Haftfähigkeit verschiedener Arsenikalien wie auf der Metallplatte.

Die Windbeständigkeit wird geprüft, indem bestäubte Flächen dem Luftstrom eines Ventilators ausgesetzt werden.[4]) Um den natürlichen Verhältnissen nahezukommen, ist der Staub hierbei nicht auf feststehenden Flächen, sondern auf Pflanzenteilen zu bestimmen, die dem Winddruck nachgeben.[5]) Auf feststehenden Flächen ist die Windbeständigkeit geringer. Weitere Unterschiede finden sich bei allmählich anwachsender oder mit Maximalgröße einsetzender Windstärke. Nach Schander und Staar ist die Windbeständigkeit schließlich auch von der Dauer des Lagerns bestäubter Glasplatten zwischen Einstäubung und Bewindung abhängig. Die Windbeständigkeit nimmt mit dem Lagern zu.

Für die Regenbeständigkeit gelten die gleichen Überlegungen wie für die Windbeständigkeit. Auch hier muß die Verwendung lebenden Pflanzenmaterials wegen der Oberflächenbeschaffenheit und des Nachgebens beim Aufprall der Regentropfen gefordert werden. Von Natur aus besitzen Stäubemittel fast gar keine Regenbeständigkeit. Eine solche entsteht vielmehr erst infolge Anklebens besonders durch Feuchtigkeit und Tau, die vor oder nach der Bestäubung vorhanden sind. Viele Stäubevorschriften empfehlen deshalb auch, Stäubungen wegen der Haftfähigkeitserhöhung in den taureichen früher Morgenstunden vorzunehmen. Auch Tau oder ganz leichter Regen nach der Bestäubung wirken günstig.

Eine Apparatur zur Erzeugung künstlichen Regens beschrieb Görnitz.[6]) Er bezweifelt jedoch die Möglichkeit, die Regenbeständigkeit der einzelnen Staubmittel zahlenmäßig zu erfassen, weil die Art der Befeuchtung nicht genormt werden kann.

Die Bestimmung der Entmischbarkeit bzw. Unentmischbarkeit erfolgt am besten direkt in Luft. Witkewitsch[7]) ließ zu diesem Zweck verschiedene Stäube-

[1]) Borchers, F., u. May, E., Forstw. Zentralbl., **52**, 1930, 658.
[2]) Eidmann, H., und Berwig, W., Forstw. Zentralbl. **50**, 1928, 529, 575.
[3]) Parfentjev, J. A., J. econ. Ent. **24**, 1931, 1261—63.
[4]) Schander, R., und Staar, G., Arbeiten d. Kartoffelbauges. **33**, 1930.
[5]) Eidmann, H., und Berwig, W., Forstw. Zentralbl. **50**, 1928; Reckendorfer, P., Fortschr. Landw. **7**, 1932, 222—26, 582—84; Ztschr. f. Pflanzenkrankh. **43**, 1933, 662.
[6]) Görnitz, K., Mitt. Biol. Reichsanst. **46**, 1933, 12—19.
[7]) Witkewitsch, Referat in Anz. Schädlingsk. **5**, 1929, Heft 2.

mittel, vorzugsweise Mischungen durch ein senkrechtes Rohr von 19 m Länge auf ein laufendes Band mit Zeitmarkierung fallen und untersuchte die abgesetzten Teile an den verschiedenen Stellen des Bandes mikroskopisch. Die Teilchengröße wurde gemessen und bei Stoffmischungen die chemische Natur der Teilchen festgestellt. Es zeigte sich, daß sich die Fallgeschwindigkeit bei chemisch einheitlichen Pulvern durchaus nicht proportional der Korngröße, sondern in einem bestimmten Bereich ziemlich sprunghaft ändert.

Unentmischbarkeit bei chemisch nicht homogenen Pulvern ist aus verschiedenen Gründen zu fordern. Sind z. B. ein Haftstoff und ein schlecht haftender Giftstoff nur mechanisch und unzureichend gemischt, so kann es vorkommen, daß nur der Haftstoff, nicht aber der Giftstoff haften bleibt.

2. Eigenschaften der Spritzmittel

Die von einem brauchbaren Spritzmittel zu fordernden Eigenschaften sind genauer festzulegen und leichter zu bestimmen als die der Stäubemittel. Gute Benetzungsfähigkeit müssen die meisten Spritzmittel besitzen; von den als Suspensions- oder Emulsions-Kolloide vorliegenden wird meistens auch gute Schwebefähigkeit gefordert. Nicht immer kann aber dieser Forderung entsprochen werden; in manchen Sonderfällen ist rasche Emulsionszerstörung nach dem Spritzen geradezu beabsichtigt (vgl. z. B. das Kapitel Mineralöle). Nach Kwala[1]) sind 1%ige Suspensionen, die nach 16stündigem Stehen noch 30—50% der angewandten Mengen enthalten, als gut zu bezeichnen. Sie enthalten sowohl Teilchen von echter kolloidaler Größe unter 0,1 μ als auch solche bis zur Größe von 10—20 μ. Man kennt im Pflanzenschutz Emulsionen von monate- und jahrelanger Haltbarkeit. Da die im Pflanzenschutz verwandten Suspensionen meist keine echten Kolloide sind, besitzen sie nicht im entferntesten diese Beständigkeit.

Zur qualitativen Probe auf Benetzungsfähigkeit kann ein von Trappmann[2]) angegebenes Verfahren dienen, bei dem Karten (z. B. Karteikarten), die durch Eintauchen in 20%ige chloroformische Paraffinlösung paraffiniert worden sind, als schwer benetzbare Oberfläche dienen.

Da die Benetzungsfähigkeit umgekehrt proportional der Oberflächenspannung ist, kann die Bestimmung dieser Größe einen guten Anhalt für die Benetzungsfähigkeit bieten. Man ermittelt Oberflächenspannungen wässeriger Lösungen mit dem *Stalagmometer* von Traube. Das Gerät besteht aus einer Kapillare, die unten eine plangeschliffene Abtropffläche, oben eine Erweiterung von geeichtem Volumen trägt. Zu bestimmen ist die Zahl der Tropfen, die bei erschütterungsfreiem, ruhigem Abtropfen (etwa alle drei Sekunden ein Tropfen) aus der Volumeneinheit fallen. Als Vergleichswert dient die Größe, die sich auf ein 100 Wassertropfen gebendes Stalagmometer bezieht und die sich aus dem Quotienten $\frac{100 \cdot Z}{Z_w}$ ergibt, in dem Z die gefundene Tropfenzahl und Z_w die für Wasser ist.

[1]) Liesegang, R. E., Kolloidchemische Technologie II, 935.
[2]) Trappmann, W., Arb. aus der Biol. Reichsanst. 14, 1925, 264.

Stellwaag[1]) bestimmt die Benetzungsfähigkeit durch direkte Ermittlung des Randwinkels der Flüssigkeit an der zu prüfenden Fläche, der bei gut benetzenden Flüssigkeiten klein ist, bei schlecht benetzenden aber 90° übersteigt. Die Bedingungen der Messung kommen den natürlichen Verhältnissen ziemlich nahe. Die erhaltenen Werte sind aber nicht sehr genau.

Die Steighöhenmessung in Kapillaren benutzte Lovett[2]) zur Ermittlung der Oberflächenspannung und damit der Benetzungsfähigkeit von Spritzbrühen. Die benutzten Kapillaren sind aber so eng, daß sie oftmals schwer zu reinigen sind.

Die Haftbeständigkeit von Spritzmitteln, insbesondere der eingetrockneten Spritzrückstände, ist ein viel einfacherer Begriff als diejenige der Stäubemittel; sie kann ziemlich uneingeschränkt mit Regenbeständigkeit gleichgesetzt werden. Das Haften von Stäubemitteln wird meistens durch die Beschaffenheit der Teilchen des Mittels selbst bewirkt, seltener durch zugesetzte Haftstoffe („Klebstoffe") wie etwa Mineralöle. Die Haftfähigkeit von Stäubemitteln bedeutet in erster Linie Widerstandsfähigkeit gegen mechanische Erschütterungen gegen Wind und gegen das Abgleiten von nicht erschütterten aber sehr steilen Flächen. Bei Spritzmitteln muß die Suspension oder Lösung so beschaffen sein, daß sich keine einzelnen großen, schlecht benetzenden Tropfen bilden, sondern ein gleichmäßiger Sprühbelag absetzt, sei es in Form feinster Tröpfchen, sei es in Form einer zusammenhängenden, gleichmäßig dünnen Flüssigkeitshaut. Dadurch wird zunächst das primäre Haften sichergestellt. Trocknet nun die Flüssigkeit unter Hinterlassung ihrer festen Bestandteile ein, so müssen diese durch den Brühen zugesetzte Haftstoffe auf den behandelten Oberflächen festgeklebt werden, damit sie nicht durch Regenfall wieder abgewaschen werden . Die Haftbeständigkeit der Stäubemittel wäre demnach vorzugsweise Erschütterungsbeständigkeit, die der Spritzmittel Regenbeständigkeit.

Zur Untersuchung dieser Eigenschaft werden bespritzte Glasplatten[3]) oder besser wohl Blätter[4]) zur Hälfte künstlich beregnet und die nicht abgewaschenen Rückstände durch chemische Analyse ermittelt.

Zur Bestimmung der Schwebefähigkeit, die von der Größe und Form der suspendierten Teilchen abhängt, kann der *Revolversedimentierapparat* von Hengl und Reckendorfer[5]) dienen. Er besteht aus einer 120 cm langen, 20 mm weiten Glasröhre, die unten verjüngt und oben durch einen Schliff mit einem birnförmigen Kölbchen verbunden ist. Als Vorlagen dienen sechs kleine Glasbecher, die auf einer Drehscheibe angebracht sind. Die Probe wird in Kölbchen mit destilliertem Wasser geschüttelt, dann wird mit Wasser bis zum Rande aufgefüllt, die Röhre aufgesetzt und auch diese mit Wasser gefüllt. Jetzt wird die Apparatur mit der Öffnung nach unten aufgehängt, die Spitze in eins der ebenfalls mit destilliertem Wasser gefüllten Becher eingetaucht und eine Stoppuhr in Gang gebracht. Nach 3, 5, 7, 9, 11 und 13 Min. wechselt man die Vorlagen durch

[1]) Stellwaag, F., Ztschr. angew. Ent. **10**, 1924, 163.
[2]) Lovett, A. L., Oregon Agric. Coll. Exp. Sta. Bul. **169**, 1920.
[3]) Schaffnit, E., Ztschr. f. Pflanzenkr. **31**, 1921, 19.
[4]) Kelhofer, W., Ztschr. f. Pflanzenkr. **17**, 1907, 1.
[5]) Hengl, F., und Reckendorfer, P., Fortschr. d. Landwirtsch. **2**, 1927, 686.

Drehen der Scheibe. Die in ihnen abgesetzten Mengen werden durch Wägung bestimmt. Ihre Größen sind bei den verschiedenen Präparaten ein Maßstab für Brauchbarkeit oder Unbrauchbarkeit des Mittels.

Ein dem Henglschen Apparat ähnliches Gerät stellt der Korngrößebestimmungsapparat nach Guttmann-Köhler[1]) vor, bei dem die nach der Korngröße sedimentierten Teilchen von einem Näpfchen im Hahn aufgenommen werden. Durch Drehung des Hahnes wird ein Verschluß des Näpfchens herbeigeführt, während eine weitere Drehung den Inhalt des Näpfchens nach außen befördert.

Weiterhin ist der *Zweischenkelflockungsmesser* von Trappmann[2]) für Schwebefähigkeitsbestimmungen verwandt worden. Ein weiter und ein enger Schenkel bilden bei diesem Apparat ein U-Rohr, das an der Biegung einen Verbindungshahn besitzt. Der weite Schenkel trägt unten einen „Blindsack", d. i. eine mit Ausflußhahn versehene Verlängerung. Der enge Schenkel wird mit dem Dispersionsmittel, der weite mit der Suspension bis genau zur gleichen Höhe gefüllt. Man schüttelt gut, stellt den Apparat auf und öffnet den Verbindungshahn. Jetzt bildet sich infolge des höheren spezifischen Gewichtes der Suspension ein Höhenunterschied in den Schenkeln, der sofort abzulesen ist. Die Zeitdauer, die der Höhenausgleich nunmehr beansprucht, ist ein Maß für die Schwebefähigkeit. Die Zeitkurve des Höhenabfalls läßt weiterhin einen Schluß auf die Teilchengrößenverteilung zu (vgl. Stäubemittel, S. 565).

Grohn[3]) hat den Zweischenkelflockungsmesser in einer Bauart vorgeschlagen, die gewisse Nachteile anderer Sedimentierapparate vermeiden soll. Durch Eichung mit Salzlösungen verschiedener Dichte kann der theoretische Höhenunterschied zur Zeit 0 für jede Suspension von bekannter Dichte sofort graphisch ermittelt werden.

Bei Emulsionen, Kolloidsystemen, die aus zwei flüssigen Phasen bestehen, ist zwischen Emulgierbarkeit und Emulsionshaltbarkeit zu unterscheiden. Eine notwendige, aber nicht hinreichende Bedingung für Emulgierbarkeit ist eine möglichst geringe Grenzflächenspannung der beiden zu mischenden Medien. Auch andere Faktoren wie Viskosität und Dichte der Phasen sind aber in Betracht zu ziehen.

Die Prüfung der Emulsionsbeständigkeit erfolgt bei mühelos entstehenden Emulsionen am einfachsten durch Beobachtung der ausgeschiedenen Mengen der dispersen Phase in graduierten Schüttelzylindern. Der *„demulsibility test"* (Herschel-test) ist im Kap. Mineralöle, S. 621 beschrieben.

Die für analytische Zwecke absichtliche Zerstörung von Emulsionen ist gelegentlich recht schwierig. Meist versucht man sie durch Salzionen (Na^+, Ca^{++}, Mg^{++}) zu bewirken („Aussalzen" des Emulgators).

Gute Verspritzbarkeit ist eine mit dem Spritzgerät leicht zu prüfende Eigenschaft. Auch durch Siebanalyse läßt sich leicht feststellen, ob ein für Spritzzwecke bestimmtes Pulver Partikel enthält, welche die Spritzdüsen verstopfen könnten.

---

[1]) Tonindustrie-Ztg., 1926, Nr. 94.
[2]) Trappmann, W., Nachrichtenbl. f. d. D. P. D. **5**, 1925, 66.
[3]) Grohn, H., Chem. Fabr. **36**, 1932, 325—27.

Physikalische Eigenschaften, die mehr zur Kennzeichnung einzelner Grundstoffe, nicht der gesamten Spritzflüssigkeit dienen, sind Viskosität und Flüchtigkeit. Die Bestimmung dieser besonders zur Charakterisierung von Mineralölen nötigen Eigenschaften ist im Kap. Mineralöle, S. 619, beschrieben.

3. Eigenschaften besonderer Mittel

In erster Linie ist hier das Wachslösungsvermögen der Blutlausmittel zu beachten, zu dessen Bestimmung Nitsche[1]) Methoden beschrieben hat.

Die chemischen Bestandteile der Pflanzenschutzmittel

Kupfer

Die bekannte *gravimetrische Bestimmung* des Kupfers als Cu_2S nach vorheriger Fällung mit H_2S oder auch mit Natriumthiosulfat aus saurer Lösung ist trotz der Umständlichkeit wegen ihrer großen Genauigkeit und der Möglichkeit, hierdurch das Kupfer von verschiedenen anderen Metallen zu trennen noch immer gebräuchlich. Das Verfahren gestaltet sich bei Überführung des Kupfersulfürs in CuO durch Erhitzen erheblich einfacher. Infolge Schwefelgehaltes des CuO findet man dabei leicht zu viel Cu. Brauchbare Werte erhält man, wenn man das Schwefelkupfer unmittelbar nach der Fällung mit dem Filter in schräg liegendem Porzellantiegel naß verbrennt.[2]) Treadwell empfiehlt Glühen des CuO über dem Gebläse.

Die Fällung des Cu als Rhodanür nach Rivot wird wegen der Billigkeit, Einfachheit und Zuverlässigkeit bei Gegenwart vieler anderer Metalle viel benutzt. Eisen, Arsen, Zink, Cobalt, Nickel und Mangan stören den Analysengang nicht. Bei Anwesenheit von Wismut-, Antimon- und Zinnsalzen läßt sich das Ausfallen basischer Verbindungen durch Zugabe von Weinsäure vermeiden. Nach Kolthoff und van der Meene[3]) ist folgendes für das Rivotsche Verfahren beachtenswert. Salz- und Schwefelsäure stören nicht, wenn die Konzentration der Fällungsflüssigkeiten nicht größer als etwa n/2 ist. Der Überschuß an Rhodanid darf nach der Fällung nicht größer als etwa n/2 sein. Nach dreistündigem Stehen ist die Ausfällung vollständig. Bei Anwesenheit freier Mineralsäuren dauert das quantitative Ausfallen des Cu länger. Die Trocknung des Kupferrhodanürs bei 110—120° beansprucht etwa $2\frac{1}{2}$—4 Stunden. Nachwaschen mit Alkohol ist wegen des dabei möglichen Durchlaufens des Niederschlages nicht zu empfehlen. Der Analysengang ist folgender: 50 ccm etwa 0,2 g Cu enthaltende Lösung werden mit 25 ccm einer 3%igen Lösung von SO_2, mit 5 ccm 4 n Schwefel- oder Salzsäure versetzt. Man erhitzt bis nahe zum Kochen und gibt langsam 20 ccm 5%iges KCNS zu. Nach 24stündigem Stehen wird der Niederschlag auf einem Glasfiltertiegel 3 G 7, Porzellanfiltertigel BI oder auch Goochtiegel gesammelt, mit 60—80 ccm Wasser bis zum Verschwinden der Eisenreaktion in saurer Lösung gewaschen und bei 110—120° getrocknet. An Stelle einer Lösung von SO_2 verwendet Kolthoff auch eine 10%ige $NaHSO_3$-Lösung, die beim Erwärmen mit Cu-Lösung und Salzsäure kein schwarzes Kupfersulfid bilden darf. Man kann auch mit verdünnteren Kupferlösungen arbeiten.

Der Verband landwirtschaftlicher Versuchsstationen hat auf Vorschlag von Mach[4]) folgende Ausführung der Rhodanmethode für die Untersuchung von Kupfervitriol als Verbandsverfahren gewählt: Man kocht 10 g Substanz im Literkolben mit 600 ccm Wasser und 20 ccm 10%iger Salzsäure auf, füllt auf, erhitzt 100 ccm des Filtrates mit 100 ccm Wasser, 10 ccm 20%iger Weinsäure und 30 ccm frisch bereitetem 5%igem Natriumsulfit (krist.) bis zum Auftreten der ersten Kochblasen und läßt unter Umrühren 50 ccm 1%ige NH_4CNS-Lösung langsam einlaufen. Nachdem sich die Hauptmenge des Niederschlages abgesetzt hat, was etwa 2 Min. dauert, filtriert man heiß durch einen Filtertiegel (z. B. B II der Berliner Porzellanmanufaktur), wäscht mit heißem Wasser und dann mit etwas Azeton. Das Gewicht

[1]) Nitsche, G., Nachrichtenbl. D. P. D. **13**, 1933, 9 u. 18.
[2]) Kolthoff, J. M., Ztschr. anal. Chem. **28**, 1889, 680.
[3]) Kolthoff, J. M., und v. d. Meene, H. G. P., Ztschr. anal. Chem. **72**, 1927, 342.
[4]) Mach, R., Chem. Ztg. **52**, 1928, 798.

des $\frac{1}{2}$ Stunde bei 120—130° getrockneten Niederschlages mal 0,5226 ergibt das in 1 g enthaltene Kupfer. Über Titration des Cu CN S berichtet Oberhauser.[1])

Nach J. Krauß[2]) ist das nach Rivot gefällte CuCNS bei Gegenwart von Quecksilber nicht vollständig quecksilberfrei. Einen davon freien Niederschlag erhält man unter bestimmten von Krauß angegebenen Bedingungen beim Ersatz der schwefligen Säure durch chlorammonhaltige Hydroxylaminsulfatlösung. Das Quecksilber läßt sich in dem angesäuerten und mit Bromlauge versetzten Filtrat als HgS bestimmen. Das gewöhnliche Rivotsche Verfahren wird man bei Gegenwart von Quecksilber auch anwenden können, wenn man das gefällte Kupferrhodanür nach Fenner und Forschmann[3]) durch Glühen in der Muffel bei 800° in CuO überführt, wodurch sich Spuren von Quecksilber beseitigen lassen. Nach Bodnar kann man kupferhaltige Mittel mit nur geringem Quecksilbergehalt nach der üblichen Methode (Wägung als CuCNS) analysieren.

Für die Trennung des Kupfers vom Quecksilber sind außer der vorstehenden brauchbaren Krauß schen Methode verschiedene gravimetrische Verfahren empfohlen worden, die teilweise unzuverlässig sind, wie z. B. die von Rath[4]) und von Uslar[5]). Nach der zuverlässigen Arbeitsweise von Spacu und Dick[6]) neutralisiert man die saure Flüssigkeit mit Ammoniak und fügt Pyridin bis zur lebhaften blauen Färbung, darauf festes Ammoniumrhodanid (etwa 0,5 g) bis zur Beendigung der Fällung. Der abgeschiedene grüne Niederschlag wird in einem Goochtiegel gesammelt, 6—8mal mit Rhodansalz und pyridinhaltigem Alkohol (800 ccm 95%iger Alkohol + 192 ccm Wasser + 8 ccm Pyridin + 0,5 g Ammoniumrhodanid), 2—3mal mit absolutem Alkohol (10 ccm Alkohol und 2 Tropfen Pyridin) und schließlich mehrmals mit pyridinhaltigem Äther (20 ccm Äther und 2 Tropfen Pyridin) gewaschen. Der Niederschlag wird im Vakuum 5—20 Min. lang getrocknet, er hält sich auch stundenlang im Vakuum ohne Gewichtsverlust. Übermäßige Mengen an Ammonsalzen dürfen nicht zugegen sein, weil dann die Kupferverbindung schwammig und unvollständig ausfällt. Der Niederschlag hat die Zusammensetzung $(CuPy_2) \cdot (SCN)_2$; der Faktor für die Berechnung von Cu ist 0,18817. In dem mit Salzsäure angesäuerten Filtrat läßt sich das Quecksilber mit H_2S als HgS bestimmen. Zn-, Cd-, Ni-, Co-, Mn-Salze dürfen nicht zugegen sein.[7])

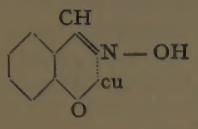
Stark saure Kupfer-Quecksilber-Lösungen, die nach der Neutralisation mit NH_3 viel Ammonsalze enthalten, werden nach einem neueren Verfahren von Spacu und Suciu[8]), bei dem das Kupfer als Komplexverbindung $(HgJ_4) \cdot (CuH_2N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH_2)$ zur Wägung gelangt, mit Ammoniak fast bis zur neutralen Reaktion und sodann tropfenweise mit Äthylendiamin bis zum Eintritt der blauvioletten Färbung versetzt. Man fügt darauf noch etwas Äthylendiamin und weiter 1—2 g Ammoniumrhodanid und 2 g Kaliumjodid hinzu. Die letzte Menge Jodid genügt für eine 0,1 g Kupfer enthaltende Lösung von 100 ccm Volumen. Man erhitzt weiter bis zum Sieden und fällt mit einer heißen konzentrierten Lösung von Kaliumquecksilberjodid, die man durch Versetzen einer Quecksilberchloridlösung mit einem geringen Überschuß an Kaliumjodid bereitet. Ist das Verhältnis von Quecksilber zum Kupfer größer als 1 : 1, so ist die Zugabe von Quecksilbersalzlösung überflüssig. Nach der Fällung läßt man die Flüssigkeit unter öfterem Umrühren erkalten. Abkühlung mit kaltem Wasser ist wegen des dabei entstehenden feinkristallinischen Niederschlages unzweckmäßig. Der Niederschlag wird auf einem Porzellanfiltertiegel oder Goochtiegel gesammelt, mit Waschwasser (1 l Wasser + 1 g Quecksilberchlorid + 20 g Kaliumjodid + 10 g Ammoniumrhodanid + 20—30 Tropfen Äthylendiamin), darauf 3—4 mal mit je 1 ccm Alkohol und ebenso oft mit Äther gewaschen, 10 Min. lang im Vakuum getrocknet und gewogen. Der Faktor für die Berechnung des Kupfers beträgt 0,07127. Der Niederschlag bleibt an der Luft tagelang

---

[1]) Oberhauser, F., Ztschr. f. anorg. Chemie **144**, 1925, 257.
[2]) Krauss, J. Ztschr. angew. Chem. **40**, 1927, 354.
[3]) Fenner, G., und Forschmann, J., Chem. Ztg. **42**, 1918, 205.
[4]) Treadwell, W., Lehrbuch der analyt. Chemie, 6. Aufl. II, 162.
[5]) Uslar, K. v., Ztschr. f. analyt. Chem. **34**. 1895, 391.
[6]) Spacu, G. und Dick, J., Ztschr. f. analyt. Chem. **71**, 1927, 185.
[7]) Tettamanzi, A., Ind. chimica **9**, 1934, 609; Ref. Chem. Ztrbl. 1934, II, 1811.
[8]) Spacu, G. u. Suciu, G., Ztschr. f. analyt. Chem. **78**, 1929, 329.

unverändert. Die Methode eignet sich besonders für die Bestimmung geringer Mengen Kupfer (siehe auch Quecksilber).

Neuerdings hat Ephraim[1]) zur Bestimmung des Kupfers das Salizylaldoxim vorgeschlagen, welches das Cu aus essigsaurer Lösung als Innerkomplexsalz ausfällt:



Salizylaldoxim hat vor den Kupferfällungsmitteln Cupron (Benzoin-oxim) (I) und Cupferron (Nitrosophenylhydroxylamin-Ammonium) (II)

I. $C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot C : NOH \cdot C_6H_5$ II. $C_6H_5 - N(NO)(ONH_4)$

verschiedene Vorzüge. Die Fällung ist leicht auszuführen, nur ist peinlich genaues Auswaschen des Niederschlages notwendig. Das Kupfersalz enthält 18,95% Cu. Folgende Metalle waren ohne störenden Einfluß: Zn, Ni, Co, Cd, Fe^{III}, Ag, Hg^{II}, As^{III}. Die Fällung mit Salizylaldoxim eignet sich nach Alten, Wandrowsky und Knippenberg[2]), auch zur nephelometrischen Mikrobest. (bis 10γ).

Kolorimetrisch läßt sich Kupfer nach Uhlenhut[3]) mit 1,2-Diamino-anthrachinon-3-sulfosäure, nach Elvehjem und Lindow[4]) als Cu $(C_5H_5N)_2(CNS)_2$ bestimmen.

Eine Reihe *maßanalytischer Methoden* zur Bestimmung des Kupfers beruht auf der Umsetzung $2\,CuSO_4 + 4\,KJ = Cu_2J_2 + 2\,K_2SO_4 + 2\,J$ und der Bestimmbarkeit des in Freiheit gesetzten Jods mit Natriumthiosulfat (Methode de Haën). Die Kupferlösung von etwa 100 ccm Volumen darf nach Gooch und Heath[5]) nicht über 0,3 g Cu, höchstens 3 ccm H_2SO_4, HCl, HNO_3 oder 25 ccm 50%ige Essigsäure und soll mindestens 5 g jodatfreies Kaliumjodid enthalten. Es wird mit n/10 Natriumthiosulfatlösung (Indikator: Stärkelösung) titriert. Moser[6]) warnt vor dem Gebrauch von HCl, weil sich diese mit Cu_2J_2 umsetzt. Er empfiehlt Zusatz von 5 ccm 10 n H_2SO_4 (spezifisches Gewicht 1,29) und für 100 ccm Flüssigkeit das Vierfache der theoretisch erforderlichen Menge KJ, also auf 0,15 g Cu etwa 3 g KJ. Der große Überschuß an KJ ist notwendig, um die Reaktion $Cu_2J_2 + J_2 = 2\,CuJ_2$ zu verhindern. Salpetersäure als Säurezusatz ist im Hinblick auf die Gefahr einer Jodausscheidung durch Stickstoffoxyde ebenfalls nicht ratsam. Bei salzhaltigen Lösungen ist H_2SO_4 der Essigsäure vorzuziehen.[7]) Hg, Sn, Bi, Cd stören nicht, auch nicht As und Sb, wenn sie in den höchsten Oxydationsstufen vorhanden sind.[8])

Bei Anwesenheit von Fe ist nach Moser[9]) sowie Kolthoff[10]) Zugabe von Natriumpyrophosphat zwecks Bildung eines Jod nicht in Freiheit setzenden Eisenkomplexsalzes nötig. Nach Classen[11]) versetzt man 10 ccm der Kupfereisenlösung, die etwa 0,1 g Kupfer enthält, und deren Eisengehalt den Kupfergehalt um höchstens ein Drittel überschreitet, mit festem Natriumpyrophosphat ($Na_4P_2O_7 + 10\,H_2O$; 11 Teile lösen sich in 100 Teilen Wasser bei 20°), schüttelt bis zur Bildung einer klaren blauen Lösung und gibt 3—4 g KJ und 10 ccm 80%iger Essigsäure hinzu. Da die Umsetzung bei Anwesenheit von Pyrophosphaten langsamer erfolgt,

---

[1]) Ephraim, F., Ber. Dtsch. Chem. Ges. **63**, 1930, 1928.

[2]) Alten, F., Wandrowsky, B., u. Knippenberg, E., Mikrochemie 20 (N. F. 14) 77—84, 1936; Chem. Ztrbl. 1937 I 139.

[3]) Uhlenhut, R., Chem. Ztg. **34**, 1910, 887.

[4]) Elvehjem, C. A., u. Lindow, C. W., The Journal of Biological Chemistry **81**, 1929, 435.

[5]) Gooch, F. A., u. Heath, F. H., Ztschr. f. anorgan. Chem. **55**, 1907, 119.

[6]) Moser, L., Ztschr. f. anorg. Chem. **56**, 1907, 143.

[7]) Peters, A. W., Ztschr. f. analyt. Chem. **58**, 1919, 130.

[8]) Classen, A., Maßanalyse. Leipzig, 1912. S. 591.

[9]) Moser, L., Ztschr. f. analyt. Chem., **43** 1904, 597.

[10]) Kolthoff, S. M., Chem. Ztg. **42**, 1918, 610.

[11]) Classen, A., Maßanalyse 1912, S. 585.

läßt man die Flüssigkeit 10 Min. lang stehen und titriert darauf. Die Titration wird auch in Gegenwart von Arsen^V neben Eisen bei Zugabe von Pyrophosphaten nicht gestört. Titrationen des Kupfers neben Arsen siehe auch Schweinfurtergrün unter As, S. 592.

Ley[1]) fügt bei Gegenwart von Eisen Natriumphosphatlösung und Essigsäure zu, da nur Kupfer-, nicht Eisenphosphat in Essigsäure löslich ist. Hahn und Windisch[2]) empfehlen Zusatz von Natriumphosphat und p-Nitrophenol und danach Zusatz von Phosphorsäure bis zur Entfärbung. Die Ausscheidung von $FePO_4$ stört die Titration nicht.

Über die Titration des Kupfers in eisenhaltiger Lösung nach vorheriger Ausfällung des Eisens mit Natriumfluoridlösung als Ferrifluorid in essigsaurer Lösung siehe Fraser.[3])

Der erhebliche Verbrauch von Jodkalium bei der Methode de Haën hat dazu geführt, billigere Verfahren auszuarbeiten. Zecchini[4]) benutzt zur Kupferbestimmung die Umsetzung von Natriumthiosulfat mit Cuprisalzlösung unter Bildung von Cuprotetrathionat, das mit Alkali- oder Ammoniumrhodanid in unlösliches Cuprorhodanid übergeführt wird, wonach der Rest des nicht verbrauchten Thiosulfats zur Bestimmung gelangt. Bodnár[5]) bedient sich dieser Methode für Pflanzenschutzmitteluntersuchungen wie folgt: Die Präparate erhitzt man zunächst zur Zerstörung der organischen Substanz mit einer Mischung von Schwefel- und Salpetersäure. Die Flüssigkeit wird nach Auffüllung auf ein bestimmtes Volumen von etwa ungelöst gebliebenen Stoffen filtriert und ein Teil des Filtrats mit Ammoniak bis zur Ausscheidung eines Niederschlages und sodann mit Schwefelsäure angesäuert. Die Lösung kocht man zur Entfernung von salpetriger Säure etwa 10 Min. lang, versetzt mit Ammoniak in geringem Überschuß, darauf tropfenweise mit n/10 Schwefelsäure bis zur ganz schwach sauren Reaktion und gibt eine mit reinem Kupfersulfat eingestellte n/10 Thiosulfatlösung im Überschuß hinzu. Sodann wird nach einigen Minuten das nicht verbrauchte Thiosulfat mit einer ebenfalls auf Kupfer eingestellten n/30 Jodlösung zurücktitriert. Bodnár benutzt eine ungefähr n/10 Thiosulfatlösung mit etwa 9 g Ammoniumrhodanid je Liter und stellt die Maßlösung wie folgt ein:

1. 20 ccm $Na_2S_2O_3$-Lösung verbrauchten 64,7 ccm Jodlösung;
2. 20 ccm $Na_2S_2O_3$-Lösung + 10 ccm $CuSO_4$-Lösung (40,4 mg Cu) verbrauchten 42,2 ccm Jolösung;

64,7 — 42,2 = 22,5 ccm Jodlösung = 40,4 mg Cu;
1 ccm Jodlösung entspricht also 1,80 mg Kupfer.

Gegenwart von Ferrosulfat stört den Analysengang des Verfahrens von Zechini nach Inzce[6]) nicht.

Bodnár u. Terenyi[7]) benutzen ferner für Kupferbestimmungen in Pflanzenschutzmitteln die jodometrische Methode von Bruhns.[8]) Bruhns vermeidet den Verbrauch größerer Mengen teueren Jodsalzes durch Ersatz des Kaliumjodids größtenteils durch Kaliumrhodanid. Die sich dabei unter vorübergehender Bildung von Cu_2J_2 und $Cu(SCN)_2$ abspielende Reaktion ist beendet, wenn das Kupfer vollständig in Cuprosulfozyanid übergeführt ist und sich Jod aus Cuprosulfozyanid bzw. Cuprisulfat nicht mehr bilden kann:

$$2\,Cu\,(SCN)_2 + 2\,Na_2S_2O_3 = Cu_2\,(SCN)_2 + 2\,Na\,SCN + Na_2S_4O_6.$$

Nach Bodnár und Terényi wird die von der Zerstörung der organischen Substanz des zu untersuchenden Mittels her Salpetersäure sowie Schwefelsäure und etwa 100 mg Kupfer enthaltende, 50 ccm fassende Lösung mit konzentriertem Ammoniak bis zur Ausscheidung eines Niederschlages und wieder mit Schwefelsäure bis zur Auflösung des Niederschlages versetzt, einige Minuten zur Entfernung salpetriger Säure gekocht und abgekühlt. Bei eisenfreier Lösung versetzt man diese mit 10—20 ccm 20 %iger Schwefelsäure sowie 5 ccm Bruhnsscher

[1]) Ley, H., Chem. Ztg. **41**, 1917, 763.
[2]) Hahn F. L., u. Windisch, H., Ber. Dtsch. Chem. Ges. **56**, 1923, 600.
[3]) Fraser, A., J. Soc. Chem. Ind. **34**, 1915, 462; Chem. Ztrbl. 1915, II, 244.
[4]) Zecchini, M., Chem. Ztrbl. 1899, I, 1085.
[5]) Bodnár, J., und Terényi, A., Ztschr. f. analyt. Chem. **69**, 1926, 263.
[6]) Inzce, G., Ztschr. f. analyt. Chem. **54**, 1915, 252, 412.
[7]) Bodnár, I., u. Terényi, A., Ztschr. f. analyt. Chem. **69**, 1926, 264.
[8]) Bruhns, G., Chem. Ztg. **42**, 1918, 301.

(Fortsetzung von der 2. Umschlagseite)

Dies veranlaßte mich schon vor Jahren zu dem Entschluß, das „Handbuch" um einen Band zu erweitern, der alle diese Belange in einer übersichtlichen Darstellung behandelt. Der Inhalt eines solchen Bandes muß neben der wirtschaftlichen Bedeutung des Pflanzenschutzes zunächst eine ausführliche Darlegung seiner Aufgaben bringen, die einerseits die Verhütung des Auftretens von Pflanzenkrankheiten und -schädlingen (Hygiene) und andererseits ihre Bekämpfung (Therapie) umfassen. Unter Hygiene fallen die Kultur-, Entseuchungs- und Absperrmaßnahmen, während die Therapie die physikalischen, chemischen und biologischen Methoden der Bekämpfung umfaßt. Dabei sind besonders auch die Methoden zu ihrer Prüfung und der daraus folgenden Kontrolle der Mittel in chemischer und biologischer Wirkung behandelt Aber auch die technischen Hilfsmittel, wie die verschiedenartigsten Apparate, bedurften einer einheitlichen Bearbeitung. Ein weiterer Teil umfaßt die Bewertung des Saat- und Pflanzgutes, wie er in der Saaten- und Pflanzgutanerkennung, der Samenkontrolle und der Feststellung von Sortenechtheit und -reinheit zum Ausdruck kommt. Auch die Fragen der Züchtung immuner Sorten sowie die biologische Bekämpfung mußten berücksichtigt werden.

Ferner mußte der Pflanzenschutzdienst, der inzwischen in einer ganzen Reihe von Staaten eingerichtet ist, in seinen Aufgaben und Einrichtungen grundlegend dargestellt werden, wie auch ein Überblick über die Pflanzenschutzgesetzgebung geschaffen werden mußte.

Endlich soll dieser Band auch einen zuverlässigen Führer durch die grundlegende Literatur geben.

Schon aus diesem Überblick ist ersichtlich, ein wie umfangreiches Material bearbeitet werden mußte. Dies ist auch der Grund, daß das Erscheinen dieses Bandes länger, als ich selbst gewünscht habe, auf sich warten ließ.

Daß eine solche Darstellung, wenn sie den Charakter einer monographischen Bearbeitung tragen soll, nicht von einem Einzelnen, sondern von einer ganzen Anzahl von Spezialisten erfolgen muß, ist in der heutigen Zeit selbstverständlich. Eine solche Zusammenarbeit bringt aber auch allerlei Schwierigkeiten mit sich, um so mehr, als sich die einzelnen Abschnitte überschneiden und es nicht immer vermieden werden konnte, daß einzelne Fragen von verschiedenen Gesichtspunkten aus behandelt worden sind.

Auch ist bei der noch stark im Fluß befindlichen Materie es nicht zu vermeiden gewesen, daß manche Kapitel mehr lehrbuchmäßig dargestellt sind. Das hat aber andererseits den Vorteil, daß dadurch die noch bestehenden Lücken in unserem Wissen deutlicher hervortreten.

Wie schon bei den vorhergehenden von mir herausgegebenen Bänden, so habe ich auch diesmal wieder Herrn Oberregierungsrat Dr. Stapp ganz besonders zu danken für seine viel Mühe erheischende Mitarbeit bei der Herausgabe. Auch der Verlagsbuchhandlung bin ich zu großem Dank verpflichtet für das verständnisvolle Eingehen auf die sich während der Ausarbeitung ergebenden Wünsche und die damit verbundene Verzögerung der Fertigstellung der Handschrift. Endlich danke ich auch allen Bearbeitern der einzelnen Abschnitte für ihre Mitarbeit; ihre Namen finden sich auf dem Titelblatt und über jedem einzelnen der von ihnen bearbeiteten Abschnitte.

Wenn ich nun diesen neuen Band all' denen vorlege, die davon Nutzen haben sollen, so bin ich mir wohl bewußt, daß ihm vielleicht noch allerlei Mängel anhaften werden. Das ist selbstverständlich, da es sich um einen ersten Versuch handelt, ein verhältnismäßig junges Gebiet in einem Handbuch zusammenzufassen. Dankbar wäre ich jedem, der Verbesserungsvorschläge hat, wenn er mir dieselben mitteilte, damit ich sie in einer neuen Auflage, die ich noch zu erleben hoffe, berücksichtigen kann. Mein höchster Wunsch ist es aber, daß auch dieser Band Nutzen stiftet und allen denen, die im Pflanzenschutz tätig sind oder sich ihm zuwenden, ein wertvolles Hilfsmittel ist, zu dem sie gern greifen.

Berlin-Zehlendorf, im November 1936. Dr. Otto Appel.

Auszug aus dem Inhalt des vollständigen sechsten Bandes

Erster Abschnitt: Die wirtschaftliche Bedeutung des Pflanzenschutzes.

Zweiter Abschnitt: Die Aufgaben des Pflanzenschutzes.

I. Die Verhütung des Auftretens von Pflanzenkrankheiten und -schädlingen (Hygiene).

II. Die Bekämpfung der Pflanzenkrankheiten und -schädlinge (Therapie). Physikalische Maßnahmen; chemische Maßnahmen, deren Mittel, einschließlich ihrer Kontrolle und der Methoden ihrer Prüfung; biologische Bekämpfungsmaßnahmen.

Dritter Abschnitt: Die technischen Mittel des Pflanzenschutzes, Beizapparate, Spritzapparate, Verstäubeapparate, sonstige Geräte.

Vierter Abschnitt: Die Bewertung des Saat- und Pflanzgutes.

Fünfter Abschnitt: Die Züchtung immuner Sorten.

Sechster Abschnitt: Der Pflanzenschutzdienst.

Siebenter Abschnitt: Die Pflanzenschutzgesetzgebung.

Achter Abschnitt: Die Pflanzenschutzliteratur.

Copyright 1936 by Paul Parey, Berlin. Printed in Germany.